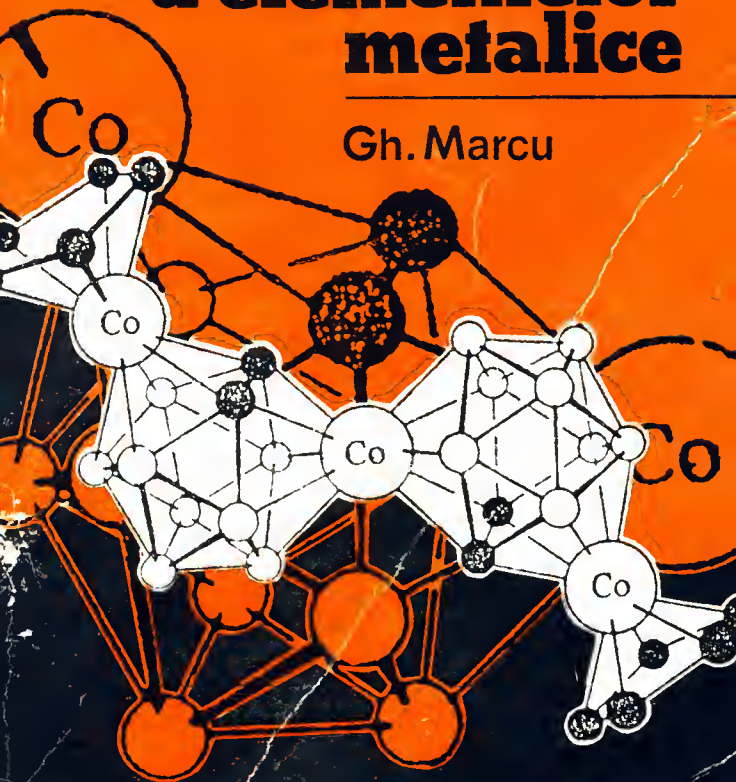


Chimia modernă a elementelor metalice

Gh. Marcu



Editura Tehnică

The modern chemistry of metallic elements

The present book is meant to train and to inform specialists of new developments in the field of the chemistry of metals as well as of the trends in which this domain is developing dealing with the most important aspects, from modern standpoints, linked with the achievement, structure and physical and chemical properties of metals and their compounds.

The author's approach to the subject differs from the classical one, that is, within the framework of certain synthetic chapters, arranged in three sections and closely correlated with the most recent developments in related fields.

In the first section, after a general characterization of metals the author passes on to their distribution on the earth's crust, the methods of obtaining and purifying, structure and optical, mechanical physical and chemical properties.

Special attention is paid to corrosion, the capacity to form alloys and coordinative combinations as well as the study of structure, magnetism, and the physical properties of substances in solid state.

The second section deals with metals on blockes of elements (s, p, d, f) from the standpoint of the electronic structure, of physical and chemical properties, uses and combinations in various states oxidation.

The third section deals with the synthetic and comparative treatment of main classes of combinations of metals according to structural types and physico-chemical properties and uses. A special chapter is concerned with certain peculiar classes of coordinative compounds of great theoretical and practical interest, while another chapter is reserved for fine inorganic synthetic products related to top research in chemistry and other fields of activity.

The book is meant for chemists and chemical engineer researchers and producers, students and teaching staff.

Prof. univ. dr. GHEORGHE MARCU

CHIMIA MODERNĂ A ELEMENTELOR METALICE



Editura tehnică
București 1993

Copyright © 1993, Editura Tehnică
Toate drepturile asupra acestei ediții sînt rezervate editurii

Adresa: EDITURA TEHNICĂ
Piața Presei Libere 1
33 București, România
cod 79738

Redactor: ing. FILOMENOS SAVIN
Tehnoredator: VICTORIA E. UNGUHEANU
Coperta: SIMONA NICULESCU

Bun de tipar: 15. 03. 1993. Coli de tipar: 31,250
CZ.546.3.

ISBN 973—31—0422—1

Tiparul executat la Imprimeria „ARDEALUL” Cluj
cd. nr. 445/1992.

Prefață

Progresele fără precedent înregistrate de știință și tehnică, la acest sfîrșit de mileniu, au afectat nemijlocit și cunoștințele din domeniul chimiei metalelor.

Pătrunderea mai intimă în esența fenomenelor, tratarea și explicarea pe baze moderne a structurii și proprietăților fizico-chimice ale metalelor și compușilor lor, racordarea la cele mai noi descoperiri reclamă cu acuitate formarea și pregătirea unor cadre de specialitate cu înaltă calificare, capabile să preia, să dezvolte și să orienteze în continuare cunoștințele în acest domeniu.

În prezent, cînd chimia pe plan mondial se confruntă cu o serie de probleme majore, provocate de supradimensionarea instalațiilor clasice, de concurența dintre state, de criza de materii prime și energie, de poluarea mediului și de nevoia reciclării materiilor prime uzate, acestea vor trebui să găsească soluții eficiente, pentru ieșirea din impas. În acest scop, principalele state industrializate și-au restructurat și își restructurează chimia spre produse cu consum redus de resurse materiale și energetice, cu valori de întrebuintare, purtătoare de progres tehnic pentru celelalte ramuri industriale, dezvoltînd sinteza fină și de mic tonaj de specialități, elaborarea de noi materiale, de metode neconvenționale, găsirea de noi surse de energie și materii prime.

Pentru a contribui la formarea și informarea specialiștilor cu actualul stadiu de dezvoltare al cunoștințelor din domeniul chimiei metalelor precum și cu tendințele care se manifestă pe plan mondial, s-a elaborat prezenta lucrare, structurată pe 25 de capitole, care tratează la nivel superior cele mai importante aspecte legate de structura și proprietățile fizico-chimice ale metalelor și compușilor lor.

Discutarea întregului material se face diferit de cel clasic, în cadrul unor capitole de sinteză, strîns corelate cu cele mai recente cunoștințe din chimia analitică, chimia fizică, din cristalografie, chimia compușilor metalorganici și a celor coordinativi, din tehnologia chimică și cu unele aspecte din fizica stării solide.

În linii mari, cartea cuprinde trei secțiuni: partea generală, prezentarea metalelor pe blocuri de elemente și clase de combinații.

În prima secțiune, după ce se face o caracterizare generală a metalelor, se arată răspîndirea acestora în scoarța terestră, minereuri, metode de obținere și purificare a metalelor, structura și proprietățile optice, mecanice, fizice periodice, chimice, coroziunea, capacitatea de a forma aliaje, proprietățile magnetice structura substanțelor cristaline, unele proprietăți fizice ale substanțelor în stare solidă (cristale dielectrice, electrice, semiconductoare, luminescente, sticle metalice) precum și capacitatea metalelor de a forma combinații complexe.

Secțiunea a doua tratează metalele pe blocuri de elemente : elementele din blocul s (metalele alcaline și alcalino-pământoase), elementele metalice din blocul p (metalele din grupele IIIA—VIA), metalele tranzitionale d (metalele din grupele IIIB—VIIB și IB—IIB), metalele tranzitionale f (lantanoidele și actinoidele), din punct de vedere al structurii electronice, al proprietăților fizice și chimice, întrebuițări și combinații în diferitele stări de oxidare în care pot funcționa elementele respective.

Secțiunea a treia cuprinde tratarea sintetică și comparativă a principalelor clase de combinații ale metalelor : combinații intermetalice (hidruri, boruri, carburi, siliciuri, azoturi și fosfuri), oxizi, peroxizi, superoxizi și ozonide metalice, hidroxi, sulfuri și halogenuri metalice. În cadrul acestor capitole, după prezentarea unor probleme cu aspect general, se dau principalele tipuri structurale, proprietățile fizico-chimice reprezentative, metode de sinteză și întrebuițări. Un capitol aparte abordează unele clase speciale de compuși coordinați de mare interes teoretic și practic (metalcarbonilii și derivați, compuși de tip cluster, ciplați și heteropolianioni). Un alt capitol tratează materialele magnetice dure și moi, clasificare, obținere și întrebuițări. Ultimul capitol al cărții este rezervat unor produse de sinteză fină anorganică, cu implicații în cercetările de vîrf ale chimiei și altor domenii de activitate : ferite, pigmenți anorganici, substanțe luminoase, materiale ceramice speciale și compozite speciale. Prezentarea acestora este structurală de asemenea pe probleme generale, de clasificare, structură, proprietăți, sinteză și întrebuițări.

După conținutul și nivelul materialului prezentat, cartea se adresează inginerilor chimiști și chimiștilor din industrie, cercetătorilor din institutele de cercetare și laboratoarele chimice, metalurgice, miniere, doctoranzilor, studenților de la facultățile de chimie și tehnologie chimică, precum și cadrelor didactice din învățămîntul superior și liceal.

Cu convingerea că ea constituie o modestă încercare de tratare într-o formă accesibilă a chimiei moderne a metalelor, susceptibilă de completări și îmbunătățiri la o ediție viitoare, autorul va fi recunoscător tuturor cititorilor care vor binevoi a-i comunica sugestiile și observațiile asupra cuprinsului și modului de prezentare a întregului material.

AUTORUL

Cuprins

Prefață	5
Simboluri utilizate	13
Prescurtări	16
Cuvînt introductiv	19
 1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A METALELOR	 23
1.1. Legătura metalică	23
1.2. Clasificarea metalelor după configurația electronică	29
 2. RĂSPÎNDIREA METALELOR ÎN SCOARȚA TERESTRĂ. METODE DE PREPARARE	 31
2.1. Răspîndirea metalelor în scoarța terestră. Minereuri	31
2.2. Prepararea minereurilor	33
2.3. Metode de obținere a metalelor	37
2.4. Purificarea metalelor	44
 3. STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE METALELOR	 49
3.1. Structură	49
3.2. Proprietăți optice	51
3.3. Proprietăți mecanice	52
3.4. Proprietăți fizice periodice	53
3.5. Proprietăți chimice	63
3.6. Coroziunea metalelor	68
 4. CAPACITATEA METALELOR DE A FORMA ALIAJE	 74
4.1. Rețele cristaline ale fazelor	75
4.2. Analiza termică a aliajelor	76
4.3. Tipuri reprezentative de aliaje	76
4.4. Principalele aliaje ale metalelor de tip s și p	77
4.5. Aliaje ale metalelor din grupele secundare	80
4.6. Amalgame	85
 5. PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE METALELOR ȘI COM- PUȘILOR	 87
5.1. Noțiuni generale	87

5.2. Forme de magnetism ale substanțelor macroscopice	88
5.3. Utilizarea proprietăților magnetice la studiul atomilor și moleculelor	93
6. STRUCTURA SUBSTANȚELOR CRISTALINE	97
6.1. Structura internă a cristalelor	98
6.2. Determinarea structurii cristaline	99
6.3. Tipuri de rețele cristaline tridimensionale	101
6.4. Rețele stratificate	108
6.5. Structuri catenare (în lanț)	113
6.6. Proprietăți reticulare ale unor substanțe cristaline	117
6.7. Proprietăți fizice generale ale cristalelor	118
7. UNELE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SUBSTANȚELOR ÎN STARE SOLIDĂ	120
7.1. Cristale dielectrice	120
7.2. Cristale dielectrice speciale — cristale electrice	121
7.3. Polarizarea dielectricilor semicristalini	125
7.4. Cristale semiconductoare	126
7.5. Cristale luminescente	130
7.6. Substanțe amorfice	134
8. CAPACITATEA METALELOR DE A FORMA COMBINAȚII COMPLEXE	137
8.1. Teoria coordinației a lui Werner. Sfera și numărul de coordinare	134
8.2. Liganzi	140
8.3. Formarea și stabilitatea combinațiilor complexe	151
8.4. Capacitatea ionilor metalici de a forma complecși	154
8.5. Scrierea și formularea compuşilor coordinativi	155
8.6. Clasificarea compuşilor coordinativi	156
8.7. Legătura coordinativă	153
8.8. Izomeria combinațiilor complexe	168
8.9. Reacții ale compuşilor coordinativi	167
8.10. Combinații complexe polinucleare	170
9. ELEMENTELE METALICE DIN BLOCUL s	174
9.1. Metale alcaline	175
9.1.1. Proprietăți fizice	176
9.1.2. Proprietăți chimice	177
9.1.3. Proprietăți fiziologice	178
9.1.4. Întrebuintări	179
9.1.5. Combinații	179
9.2. Elemente alcalino-pămîntoase	180
9.2.1. Proprietăți fizice	182
9.2.2. Proprietăți chimice	183
9.2.3. Proprietăți fiziologice	185
9.2.4. Întrebuintări	185
9.2.5. Combinații	185
10. ELEMENTELE METALICE DIN BLOCUL p	189
10.1. Proprietăți fizice	190
10.2. Proprietăți chimice	192
10.3. Proprietăți fiziologice	194
10.4. Întrebuintări	195
10.5. Combinațiile metalelor din grupa III A	196
10.6. Combinațiile germaniului, staniului și plumbului	198
10.7. Combinațiile stibiului și bismutului	200

11. METALELE TRANZIȚIONALE DIN BLOCUL <i>d</i>	203
11.1. Proprietăți fizice	205
11.2. Proprietăți chimice	208
11.3. Proprietăți fiziologice	214
11.4. Întrebunțări	216
11.5. Combinațiile metalelor din grupa scandiului	218
11.6. Combinațiile titanului, zirconului și hafniului	220
11.7. Combinațiile vanadiului, niobiului și tantalului	223
11.8. Combinațiile cromului, molibdenului și wolframului	229
11.9. Combinațiile manganului, tehneciului și reniului	234
11.10. Triada fierului	239
11.11. Combinațiile metalelor platinice	250
11.12. Combinațiile cuprului, argintului și aurului	257
11.13. Combinațiile zincului, cadmiului și mercurului	262
12. METALELE TRANZIȚIONALE DIN BLOCUL <i>f</i>	265
12.1. Lantanoide	267
12.1.1. Proprietăți fizice	268
12.1.2. Proprietăți chimice	270
12.1.3. Întrebunțări	270
12.1.4. Combinații	271
12.2. Actinoide	274
12.2.1. Proprietăți fizice	276
12.2.2. Proprietăți chimice	282
12.2.3. Întrebunțări	284
12.2.4. Combinații	286
12.3. Transactinoide și superactinoide	291
13. HIDRURI METALICE	293
13.1. Hidruri ionice	293
13.2. Hidruri covalente	295
13.3. Hidruri interstițiale	296
13.4. Hidruri intermediare între cele ionice sau covalente	297
13.5. Hidruri anionice sau complexe	298
13.6. Întrebunțări	299
13.7. Metode de obținere	300
14. BORURI METALICE	301
14.1. Structură	301
14.2. Proprietăți	305
14.3. Întrebunțări	307
14.4. Metode de preparare	307
15. CARBURI METALICE	308
15.1. Carburi saline	308
15.2. Carburi interstițiale	311
15.3. Carburi intermediare între cele ionice și interstițiale	312
15.4. Întrebunțări	313
15.5. Metode de preparare	314
16. SILICIURI METALICE	315
16.1. Structură	315
16.2. Proprietăți	319
16.3. Metode de preparare	319
16.4. Întrebunțări	320

17. AZOTURI METALICE	321
17.1. Structură	321
17.2. Proprietăți	323
17.3. Întrebuințări	324
17.4. Metode de obținere	326
18. FOSFURI METALICE	328
18.1. Structură	328
18.2. Proprietăți	331
18.3. Întrebuințări	333
18.4. Metode de obținere	334
19. OXIZI METALICI	335
19.1. Structură	336
19.2. Stabilitatea și comportarea termică a oxizilor metalici	342
19.3. Alte proprietăți ale oxizilor	345
19.4. Solubilitatea și comportarea față de apă	347
19.5. Răspindirea oxizilor în natură	352
19.6. Metode de obținere	353
19.7. Întrebuințări	356
19.8. Peroxizi, superoxizi și ozonide metalice	357
19.8.1. Peroxizi metalici	357
19.8.2. Superoxizi metalici	360
19.8.3. Ozonide	361
20. HIDROXIZI METALICI	362
20.1. Hidroxizi bazici	364
20.2. Hidroxizi amfoteri	371
20.3. Oxihidroxizi	377
20.4. Hidroxizi complecși	378
20.5. Oxoacizi și oxoanioni	379
20.6. Întrebuințări	379
21. SULFURI METALICE	382
21.1. Structură	383
21.2. Proprietăți fizice	387
21.3. Proprietăți chimice	390
21.4. Polisulfuri	392
21.5. Hidrogenosulfuri (sulfuri acide)	393
21.6. Tiosăruri	393
21.7. Obținerea sulfurilor metalice	394
21.8. Întrebuințări	396
22. HALOGENURI METALICE	398
22.1. Structurile halogenurilor metalice	401
22.2. Culoarea halogenurilor	406
22.3. Stabilitatea și comportarea la încălzire	408
22.4. Solubilitatea și comportarea față de apă	410
22.5. Hidroliza halogenurilor	412
22.6. Oxihalogenuri	415
22.7. Capacitatea halogenurilor de a forma complecși	415
22.8. Obținerea halogenurilor metalice	418
22.9. Întrebuințări	421

23. CLASE SPECIALE DE COMPUȘI COORDINATIVI	422
23.1. Metalcarbonili și derivați	422
23.1.1. Anioni metalcarbonilici	428
23.1.2. Cationi metalcarbonilici	428
23.1.3. Halogenometalcarbonili	429
23.1.4. Hidruuri metalcarbonilice	430
23.1.5. Metalcarbonili substituiți cu liganzi organici	432
23.1.6. Întrebuițări ale metalcarbonililor și derivaților lor	434
23.2. Compuși de tip cluster	435
23.2.1. Compuși cluster trinucleari	436
23.2.2. Compuși cluster tetranucleari	437
23.2.3. Compuși cluster hexanucleari	439
23.3. Compuși coordinativi cu molecule macrociclice — criptați	440
23.3.1. Clasificare	441
23.3.2. Proprietăți	443
23.3.3. Întrebuițări	443
23.4. Heteropolianioni	446
23.4.1. Heteropolianioni cu structuri saturate (complete)	448
23.4.2. Heteropolianioni cu structuri nesaturate (lacunare sau cu defect)	450
23.4.3. Heteropolianioni cu structuri modificate	452
23.4.4. Heteropolianioni cu atomi adenzi amestecați	452
23.4.5. Heteropolianionii cu heteroatomi posedind perechi de electroni neparticipanți	453
23.4.6. Heteropolianioni în calitate de criptanzi	453
23.4.7. Aplicații ale heteropolianionilor	454
24. MATERIALE MAGNETICE	457
24.1. Materiale magnetice dure	457
24.2. Materiale magnetice moi	462
25. PRODUSE DE SINTEZĂ FINĂ ANORGANICĂ	466
25.1. Ferite	466
25.2. Pigmenți anorganici	469
25.2.1. Pigmenți albi	471
25.2.2. Pigmenți galbeni	472
25.2.3. Pigmenți roșii	473
25.2.4. Pigmenți verzi	474
25.2.5. Pigmenți albaștri și violet	475
25.2.6. Pigmenți negri și cafenii	475
25.2.7. Pigmenți metalici	476
25.2.8. Pigmenți speciali	477
25.2.9. Metode de preparare	477
25.3. Substanțe luminofoare	478
25.3.1. Clasificare	479
25.3.2. Întrebuițări	480
25.3.3. Metode de sinteză	482
25.4. Materiale ceramice clasice și speciale	484
25.4.1. Materiale ceramice clasice utilizate în tehnică și electronică	484
25.4.2. Materiale ceramice speciale	484
25.5. Compozite speciale	487
25.5.1. Compozite rezultate prin depunerea de filme metalice sau semiconductoare pe suporturi dielectrice	487
25.5.2. Compozite de tip circuite hibride pentru electrotehnică	490

25.5.3. Compozite rezultate prin depunerea (grefarea) de pelicule de polimeri pe substraturi metalice	491
25.5.4. Compozite polimere cu umpluturi anorganice utilizate în stomatologie	494
BIBLIOGRAFIE GENERALĂ	
AHEXA I Configurația electronică a elementelor	496
ANEXA II Tabelul valorilor greutăților atomice cu patru cifre semnificative (în ordinea numărului atomic și față de masa atomică relativă a $^{12}\text{C} = 12$ exact), publicat în de IUPAC în revista Chemistry Internațional, 1988, 10, nr. 3, p. 94.	498
	499

Simboluri utilizate

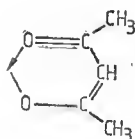
a	— activitatea ionilor în soluție, an _l , axă cristalografică, constantă van der Waals.
a_{H^+}	— activitatea ionilor de hidrogen în soluție.
A	— amper.
A	— număr de masă, axă de simetrie a cristalelor, degenerare orbitală simplă.
An	— actinoide.
b	— axă cristalografică, constantă van der Waals.
B	— inducție magnetică
B_r	— inducție magnetică remanentă.
BC	— bandă de conducție
BV	— bandă de valență
c	— viteza luminii, axă cristalografică.
C	— coulomb.
C	— concentrație molară, capacitate, centru de simetrie.
C_s	— concentrația unor componente în fază solidă.
C_l	— concentrația unor componente în fază lichidă.
C_i	— curie.
d	— zile
d	— orbitali, deformare piezoelectrică, dextrogir, densitate.
D	— constantă dielectrică.
D_q	— energie de stabilizare.
e	— sarcină elementară, orbitali dublu degenerați.
E	— energie, tensiune electromotoare, degenerare orbitală dublă, potențial electrochimic, cimp electric.
E_0	— potențial electrochimic standard.
E_t	— energie de legătură.
E_{abs}	— energie absorbită.
E_{em}	— energie emisă.
f	— orbitali.
F	— constanta lui Faraday, nivel fundamental.
g	— factor giromagnetic de scindare spectroscopică, orbitali centrosimetrice.
g_n	— factor giromagnetic de scindare spectroscopică nucleară.
G	— entalpie liberă.
ΔG	— variația entalpiei libere.
Gs	— Gauss.
h	— constanta lui Planck.
h	— ore.
H	— entalpie, intensitatea cimpului magnetic.
H_B	— duritate Brinell.
H_c	— cimp magnetic coercitiv
H_V	— duritate Vickers.
H	— entalpie de reacție. °

I	— intensitate de curent.
I_f	— intensitate de curent al unui fotocatod.
IR	— infraroșu.
J	— jouli.
J	— spin nuclear, energie de ionizare.
K	— constantă de echilibru, constantă de distribuție, conductibilitate termică, constantă de stabilitate, constantă de sensibilitate integrală a celulelor fotoelectrice.
K_i	— constantă de nestabilitate.
K_t	— constantă de stabilitate totală.
l	— litru.
l	— număr cuantic orbital, levogir, distanță.
L	— ligand, moment unghiular orbital total.
lm	— lumeni.
L_n	— lantanoid.
L_V	— legătură de valență.
m	— masă, număr cuantic magnetic, mobilitate.
m_e	— masa de repaus a electronului.
m_o	— masa de repaus a particulei.
M	— metal.
\bar{M}	— masă moleculară, mărimea magnetizației, molaritate.
n	— neutron, număr cuantic principal, număr de sarcini electrice, semiconductori donori de electroni, indice de refracție, ordin de reacție, starea de oxidare a ionului metalic.
nm	— nanometri.
N	— număr de atomi, numărul lui Avogadro, normalitate, număr de dipoli elementari, unitate de măsură a forței.
NC	— număr de coordinare.
o	— configurație octaedrică.
Oe	— oersted.
OM	— orbitali moleculari.
p	— orbitali, semiconductori acceptori de electroni, presiune, moment electric dipolar, coeficient piroelectric.
p.f.	— punct de fierbere.
p.t.	— punct de topire.
P	— plan de simetrie, presiune de dizolvare electrolitică, potențial electric, polarizare globală.
P_{sp}	— variația coeficientului piroelectric spontan.
PR	— pământuri rare.
q	— sarcină electrică a unui pol.
r	— rază, distanță.
R	— radical organic.
R	— constantă generală a gazelor, rezistență electrică.
RES	— rezonanță electronică de spin.
RMN	— rezonanță magnetică nucleară.
RMP	— rezonanță magnetică protonică.
RPE	— rezonanță paramagnetică electronică.
s	— secundă.
s	— număr cuantic de spin, orbitali, solubilitate.
S	— entropie, moment unghiular de spin total, suprafață.
ΔS	— variația entropiei.
SI	— sistem internațional de mărimi și unități.
t	— temperatură în °C, timp, orbitali triplu degenerați.
t_{2g}	— triplet de orbitali.
T	— temperatură absolută, timp de înjumătățire.
T	— unități Tesla, degenerare orbitali tripli.
ΔT	— variația temperaturii absolute.
T_c	— temperatură critică.
TCC	— teoria cimpului cristalin.
TCL	— teoria cimpului liganzilor.
TLV	— teoria legăturii de valență.
TOM	— teoria orbitalilor moleculari.
v	— viteză.
V	— volt.

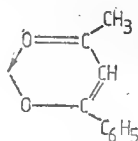
V	— tensiune, potențial de ionizare.
n	— orbitali anticentrosimetrice.
U	— energie de rețea.
UV	— ultraviolet.
W	— watt.
W	— energie.
z	— axă de coordonate, starea de oxidare a ionului metalic.
Z	— număr de ordine (număr atomic), tensiune electrică.
x	— axă de coordonate, număr de moli, fracție molară.
X	— halogeni, radiații roentgen.
y	— axă de coordonate.
α	— radiații, unghi, coeficient de polarizabilitate.
β	— radiații, unghi, constantă de stabilitate.
γ	— radiații, unghi, conductibilitate electrică.
δ	— legătură de valență.
λ	— lungime de undă, constantă de dezintegrare.
μ	— moment magnetic, permeabilitate magnetică, dipol permanent.
μ_B	— magnetonul Bohr-Procopiu.
μ_l	— moment magnetic orbital.
μ_j	— moment magnetic total.
μ_n	— moment magnetic de spin nuclear.
μ_s	— moment magnetic de spin.
μ_L	— moment unghiular orbital total.
μ_S	— moment unghiular de spin total.
ν	— neutrino, frecvență, număr de undă.
π	— legătură de valență, legătură dativă.
ρ	— rezistivitate.
γ	— susceptibilitate magnetică.
γ_{dia}	— susceptibilitate diamagnetică.
γ_{para}	— susceptibilitate paramagnetică.
σ	— legătură de valență (covalență simplă).
ϕ	— barieră de potențial.
ψ	— funcție de undă, orbitali moleculari.
Δ	— diferență de energie, parametru de scindare.
Δ_0	— parametru de scindare octaedrică.
η_l	— eficiența luminoasă (randamentul de iluminare).
ε	— potențial normal, constantă dielectrică, permitivitate dielectrică.
Φ	— flux de particule, diametru, orbital molecular.

Abrevieri

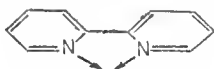
Ac — acetat, CH_3COO^-
 acac — acetilacetonă:



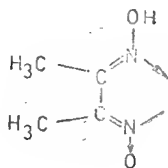
Ar — aromatic
 bac — benzoilacetonă:



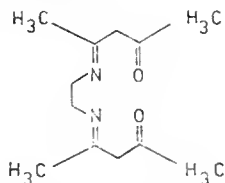
Bu — butil, C_4H_9
 dpy — α, α' -dipiridil:



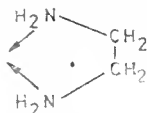
dmg — dimetilglioximă:



ec — etilediimino-bis-acetilacetonat :

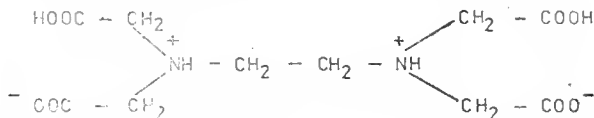


en — etilendiamină 1,2-diaminoetan ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$) :

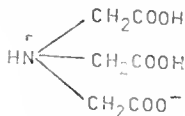


Et — etil, C_2H_5

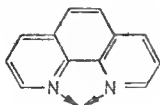
Edta — acid etilendiaminotetraacetic (complexon II, trilon B),
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ sau H_4Y :



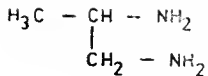
Nta — acid nitrilotriacetic (complexon I, trilon A), $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ sau H_3N :



ophen — 1,10 — fenantrolină, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:



pn — propilendiamină :



ph — fenil, C_6H_5

py — piridină, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

tet — tetraamină liniară

trien — trietilentetraamină : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$

Cuvînt introdactiv

În trecut, o serie de încercări de clasificare a elementelor în metale și nemetale după un anumit criteriu, cum ar fi cel electrochimic invocat de *J. L. Berzelius* (1819) sau după natura oxizilor, s-au dovedit nesatisfăcătoare. Conform concepțiilor moderne, pentru caracterizarea unui element este necesar să se ia în considerare un ansamblu de proprietăți comune, reprezentative, precum și criteriile structurale.

Sub acest aspect, elementele cu caracter metalic se deosebesc de nemetale, prin marea lor tendință de a forma rețele cristaline compacte cu numere de coordinație mari (12 mai rar 8), prin opacitate, luciu metalic, insolubilitate în dizolvanți comuni, conductibilitate termică și electrică excepțional de mari, prin proprietăți mecanice speciale și alte proprietăți fizice ca duritate, densitate, temperaturi de topire și de fierbere mai ridicate ca ale nemetalelor, comportări care atestă existența în rețelele cristaline a unor legături foarte puternice între atomi (legături metalice), în majoritatea cazurilor aceste proprietăți fizice menținându-se și în stare lichidă, dar nu și în cea gazoasă.

Deoarece proprietățile caracteristice ale metalelor variază de la un metal la altul în limite relativ mari, se poate afirma că, din anumite puncte de vedere, unele elemente sînt mai „metalice” decît altele.

Reunind peste 80% din totalul elementelor cunoscute, chimia metalelor a marcat în ultimele decenii o dezvoltare impresionantă atît sub aspect teoretic fundamental cît și aplicativ, fiind prezentă în cele mai diferite domenii ale științei și tehnicii, de la energia nucleară la agricultură, de la biologie la minerit, construcții de mașini, electrotehnică, pînă la cele mai moderne și de vîrf domenii, cum sînt electronica și microelectronica.

Printre metalele și compușii lor cu cea mai mare pondere în activitatea umană, pe primele locuri se situează: aluminiul, fierul, calciul, sodiul, potasiul și magneziul, într-o ordine care, formal, coincide cu cea referitoare la răspîndirea lor în scoarța terestră.

Odată cu preocuparea de elaborare a noi materiale, moderne, cu proprietăți tehnico-economice superioare, a crescut ponderea și rolul metale-

lor rare (Ge, Ga, In, Tl), dar mai ales a celor greu fuzibile (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W), care ocupă poziții aparte, datorită capacității lor de a forma :

- aliaje cu cele mai variate proprietăți, cum sînt cele dure, superdure, refractare, anticorozive, magnetice, rezistente electric, ușor fuzibile etc ;
- cristale dielectrice speciale semiconductoare, luminescente, antiferoelectrice, piroelectrice, piezoelectrice, electrooptice etc. ;
- compuși interstițiali: boruri, carburi, siliciuri, azoturi, fosfuri ;
- oxizi dubli și compuși ceramici speciali ;
- compuși metalorganici și compuși coordinativi ;
- pulberi și pelicule de metale și oxizi.

O dezvoltare puternică au cunoscut-o lantanoidale și actinoidale, chimia celor din urmă fiind nemijlocit legată de tehnica nucleară contemporană.

În aceste condiții, chimia metalelor s-a structurat pe clase de combinații, în cadrul cărora alături de cele clasice (oxizi, hidroxizi, sulfuri, halogenuri, săruri ale oxoacizilor etc.) s-au dezvoltat clase noi, unele fiind situate la zone de interferență cu alte domenii ale chimiei sau cu alte ramuri ale științei. Printre acestea, în mod deosebit s-au diferențiat : chimia compușilor metalorganici, chimia compușilor coordinativi, chimia elementelor radioactive, bioanorganica etc.

Totodată, descoperirea și prepararea de noi materiale de sinteză fină și de mic tonaj, solicitate de tehnologiile avansate, au determinat conturarea unor domenii de mare interes, printre care se menționează : feritele, pigmenții anorganici, materialele ceramice speciale, cristalele electrice, fotoelectrice sau luminescente, sticlele metalice, compozitele speciale și multe altele, care, în viitorul nu prea îndepărtat, vor produce schimbări spectaculoase și imprevizibile în domeniile în care s-a implicat chimia metalelor. De pe acum, un loc aparte este rezervat sticlelor metalice, care se remarcă prin plasticitate superioară metalelor obișnuite, fiind materialele cele mai rezistente de care dispune tehnica contemporană.

De asemenea, compozitele speciale deschid căi noi în tehnologiile moderne, datorită posibilităților de sinteză a numeroase tipuri, caracterizate prin cele mai variate proprietăți, ele putînd fi foarte rigide sau flexibile, dure, înalt rezistente la tracțiune, încovoiere sau șoc, la temperaturi foarte joase sau foarte înalte, electroconductoare sau izolatoare, termoizolatoare sau neinflamabile etc., devenind din ce în ce mai mult utilizate, capabile să înlocuiască cu succes metalele comune. Printre acestea se numără și compozitele rezultate prin depunerea de filme metalice sau semiconductoare pe suporturi dielectrice (sticlă, ceramică, mase plastice). Interesul stîrnit pentru acest gen de compozite se datorește excelențelor proprietăți fizico-chimice, dar mai ales posibilităților remarcabile, pe care le oferă substanțele sub formă peliculară proceselor de miniaturizare, în special în microelectronică, automată, circuite integrate etc., care conduc la reducerea consumului de metal, energie și implicit a prețului de cost.

Folosind capacitatea liganzilor macrociclici de a funcționa ca receptori selectivi de cationi ai metalelor alcaline, s-au preparat *alcaluri*, anioni ai metalelor alcaline și criptați, cum este sediura de sodiu $[Na^+ \subset 2.2.2.]^+ Na^-$, cristale aurii, precum și *electruri*, compuși în care speța anionică este electronul.

O problemă fascinantă, care preocupă chimiștii în prezent, este găsirea unor compuși macrociclici, capabili să evite incrustațiile care provoacă scleroza arterelor. Deocamdată, aceștia și-au găsit aplicațiile în tratamentul litiazelor renale.

Aceste rezultate și altele, care nu au fost enumerate, ne îndreptățesc să credem, că prin aplicarea criptaților, va fi posibil accesul la o nouă chimie a metalelor. Mari dezvoltări se așteaptă în domeniul biologiei, unde cu ajutorul lor se vor sintetiza noi molecule, mai sofisticate, capabile să stimuleze proprietățile sistemelor reale.

Un capitol pasionant, care în trecut ar fi fost tratat ca o aventură fantastico-științifică, îl constituie și sinteza elementelor transactinoide, dintre care pînă în prezent au fost obținute: rutherfordul ${}_{104}\text{Rf}$, hahniul ${}_{105}\text{Ha}$ și elementul 106. În prezent, s-a acreditat ideea obținerii unor elemente supergrele cu $Z > 103$ și posibilitatea completării perioadei a opta cu elemente avînd $Z > 118$, iar odată cu elementul 125 să înceapă ocuparea învelișului electronic 5g, care s-ar termina cu elementul 154.

Perspectivile dezvoltării capitolelor speciale din cadrul chimiei metalelor sînt încurajatoare și, deoarece nu există o limită a fanteziei specialiștilor, trebuie să ne așteptăm la noi tipuri de materiale, care, cu siguranță, vor împinge știința spre succese greu de imaginat.

1. Caracterizarea generală a metalelor

Dintre elementele chimice cunoscute, peste trei pătrimi sînt elemente metalice și ele se găsesc amplasate în sistemul periodic în partea stîngă, sub diagonala **B—Si—As—Te—Ar** (tabelul 1.1).

În linii generale, metalele sînt elemente chimice electropozitive, cu luciu caracteristic, opace, cu proprietăți mecanice speciale, conductibilități termice și electrice excepțional de mari și structură cristalină compactă. Toate sînt solide la temperatura obișnuită, cu excepția mercurului care este lichid, și se caracterizează prin insolubilitate în dizolvanți comuni, fiind solubile la cald numai în alte metale, cu formare de aliaje. Deoarece proprietățile metalice sînt caracteristice stărilor solidă și lichidă, multe dintre proprietățile lor, cum sînt luciul metalic, conductibilitatea termică și electrică, se păstrează și în stare lichidă, însă dispar în cea gazoasă. De altfel, vaporii lor sînt transparenți și nu conduc curentul electric.

Proprietățile caracteristice lor variind în limite relativ mari de la un metal la altul, se apreciază că unele elemente pot fi considerate mai „metalice” decît altele, din anumite puncte de vedere. Altfel spus, caracterul metalic nu poate fi determinat de o singură proprietate, ci numai de ansamblul proprietăților comune, reprezentative.

1.1. Legătura metalică

Teoria precuantică a legăturii metalice. Primele încercări de interpretare a legăturii metalice au fost făcute de K. D r u d e (1900) și apoi de H. L o r e n t z (1916), care pentru explicarea conductibilității electrice a metalelor au elaborat *teoria Drude-Lorentz* a electronilor liberi. Conform acestei teorii, o rețea metalică este formată din cationii rezultați prin ionizarea atomilor ce o compun și electronii de valență ai lor, alcătuiind un „gaz” sau „nor” electronic, care nu părăsește rețeaua, aflîndu-se repartizat uniform printre golurile acesteia, unde efectuează o mișcare dezordonată, întocmai ca moleculele unui gaz oarecare. Deși teoria gazului electronic a explicat satisfăcător conductibilitatea termică și electrică, opacitatea și

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Blocul s		Blocul d										Blocul p					Gaze nobile
1		Numerotarea nouă (ACS)										13	14	15	16	17	18
IA		Numerotarea IUPAC										II B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII A
1		Numerotarea CAS										III A	IVA	VA	VIA	VII A	2.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10
H 1,008	He 4,003											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18
3	4											13	14	15	16	17	18
Li 6,941	Be 9,012											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95
11	12	III A	IV A	V A	VIA	VIA	VIA	VII A									
No 22,99	Mg 24,30	III B	IV B	V B	VIB	VIB	VIB	VIB									
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,61	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,91	Mo 95,94	Tc 98,91	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Cs 132,9	Ba 137,3	La* 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,8	Re 186,2	Cs 187,0	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po 210,0	At 210,0	Rn 222,0
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
Fr 223	Ra 226	Ac** 227	Rf 261	Ha 262	Unh 263	Uns 264	Unl 265	Uub 266	Uut 267	Uuq 268	Uur 269	Uus 270	Uuh 271	Uuq 272	Uur 273	Uus 274	Uuh 275
				Blocul f													
* LANTANOIDE				58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
				Ce 140,1	Pr 140,9	Nd 144,2	Pm 144,9	Sm 150,4	Eu 152,0	Gd 157,2	Tb 158,9	Dy 162,9	Ho 164,9	Er 167,3	Tm 168,9	Yb 173,0	Lu 175,0
** ACTINOIDE				90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
				Th 232,0	Pa 231,0	U 238,0	Np 237,0	Pu 239,1	Am 243,1	Cm 247,1	Bk 247,1	Cf 252,1	Es 252,1	Fm 257,1	Md 258,1	No 259,1	Lr 260,1

Greutățile atomice după IUPAC față de $^{12}\text{C}=12$ exact (Chemistry International 1988, 10, 3, pag. 94)

ACS — Societatea Americană de Chimie

IUPAC — International Union of Pure Applied Chemistry

CAS — Chemical Abstracts Service

proprietățile mecanice ale metalelor, în cazul legii lui Dulong și Petit se dovedește o necorordanță între teorie și practică. Conform acestei legi, produsul dintre căldura specifică și masa atomică a elementelor în stare solidă este aproximativ egal cu 6 cal/grad. Deși teoretic la metale ar trebui să nu se respecte legea și să se obțină ~ 3 cal/grad, practic tocmai în cazul lor legea se respectă mai bine. Această contradicție, din care ar rezulta că electronii de conducție nu contribuie la căldura atomică a metalelor, a fost rezolvată prin aplicarea mecanicii cuantice.

Teoria cuantică a legăturii metalice. Pentru interpretarea cuantică a stării metalice au fost utilizate cele două metode fundamentale ale legăturii chimice: metoda legăturii de valență și metoda orbitalilor moleculari. (Metoda legăturii de valență), dezvoltată de L. Pauling, consideră legătura metalică drept o covalență delocalizată pe direcțiile în care se află atomii în rețeaua cristalină. Deoarece perechile de electroni care leagă atomii dispun de o libertate limitată de mișcare, ei se pot deplasa numai pe anumite direcții preferențiale, și anume: patru direcții în cazul rețelelor cubice centrate intern și șase direcții în cazul rețelelor cubice compacte și hexagonal compacte. Starea reală a norului electronic din metal este descrisă de structurile limită de rezonanță, care, în cazul rețelei cubice centrate intern de sodiu metalic, sînt prezentate în figura 1.1. Privită din acest punct de vedere, legătura metalică trebuie înțeleasă ca o legătură ce se exercită între un număr mare de centre pozitive și electronii valențiali relativ independenți, fiind caracterizată de faptul că ea nu este nici saturată, nici orientată, nici localizată.

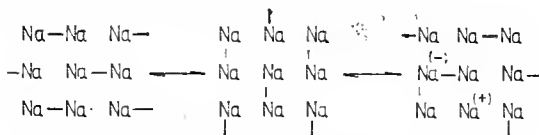


Fig. 1.1. Structurile limită ale rețelei cristaline de sodiu metalic.

Totodată, Pauling a dat noțiunea de *valență metalică*. Ea se referă la numărul de electroni cu care fiecare atom de metal participă efectiv la legătură în rețeaua cristalină și care este diferită de starea de oxidare a atomului în combinațiile sale.

Pentru stabilirea valenței metalice se procedează în felul următor: electronii din subnivelurile de valență din atom se decuplează, își inversează spinul și se promovează în orbitalii vacanți din rețeaua metalică, astfel ca un orbital np sau nd să rămână liber pentru a primi perechea de electroni a structurii ionice (tabelul 1.2). Valența metalică este dată de numărul de electroni necuplați de pe subnivelurile din rețeaua metalică. Ea poate lua valori cuprinse între 1–6:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge
1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5	4	3

Exemple de calcule a valenței metalice.

Atomul	Structura învelișurilor electronice exterioare	Subnivelele de valență în atom	Subnivelele în rețeaua metalică	Valența metalică
Sc	$3d^1 4s^2$	$\uparrow - - - - \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \uparrow \uparrow - - - - - - - \times$	3
Ti	$3d^2 4s^2$	$\uparrow \uparrow - - - - \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow - - - - - \times$	4
V	$3d^3 4s^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow - - - \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow - - - - \times$	5
Cr	$3d^5 4s^1$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow - - - \times$	6
Mn	$3d^5 4s^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow - - \times$	6
Fe	$3d^6 4s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \times$	6
Co	$3d^7 4s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \times$	6
Ni	$3d^8 4s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \times$	6
Cu	$3d^{10} 4s^1$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \times$	5
Zn	$3d^{10} 4s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow - - -$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \times$	4

Valența metalică maximă este 6, deoarece acesta este numărul maxim de valențe pe care le poate realiza un atom în rețeaua cristalină, după cele 6 direcții în spațiu. Din această cauză, valoarea ei rămâne 6 chiar dacă numărul de electroni necuplați este mai mare (7 în cazul Mn, Co sau S la Fe).

Tăria legăturii metalice depinde de:

— numărul de atomi pe care se repartizează perechile de electroni de legătură, crescînd cu creșterea numărului de electroni din stratul de valență;

— raza atomică, în sensul că cu cît acestea au valori mai mici, se obțin legături mai puternice (elementele tranzitionale d).

Valența metalică caracterizează o serie de proprietăți ale metalelor cum sînt: duritatea, densitatea, fuzibilitatea, tenacitatea, conductibilitatea, care, în general, cresc o dată cu creșterea valenței metalice.

Metoda orbitalilor moleculari (teoria benzilor sau a zonelor), elaborată de Fermi, Block, Brillouin, consideră legătura metalică drept o legătură covalentă puternic delocalizată, formată în cîmpul tuturor nucleelor, în care orbitalii moleculari formează benzi de energie.

Conform principiilor mecanicii cuantice, orbitalii moleculari de legătură formează porțiunea de cea mai joasă energie a benzilor de energie și este denumită *bandă de valență*. Ea este ocupată mai mult sau mai puțin cu perechi de electroni, în funcție de numărul de electroni din stratul de valență al metalului, constituind *banda de legătură* (fig. 1.2).

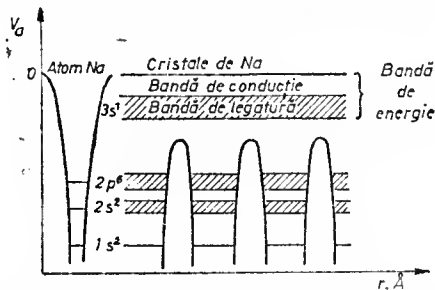


Fig. 1.2. Prezentarea comparativă a benzilor de energie într-un atom de sodiu și un cristal de sodiu.

Porțiunea neocupată constituie *banda de conducție*, unde pot circula electronii cînd se află sub influența unui cîmp de forțe (diferență de potențial electric, temperatură etc), determinînd conductibilitatea electrică, termică etc. a metalelor.

În funcție de gradul de ocupare cu perechi de electroni a benzii de legătură, se pot explica proprietățile fizice ale metalelor:

— *Metalele din grupele principale* care posedă 4 orbitali în stratul de valență (un orbital de tip s și 3 orbitali de tip p) și structuri cristaline de tip cub centrat intern sau hexagonal compact, n atomi de metal for-

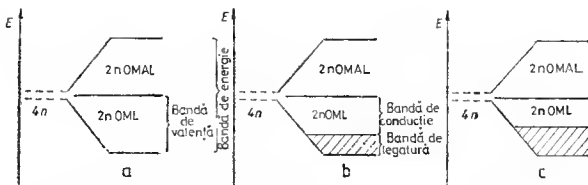


Fig. 1.3. Prezentarea comparativă a benzilor de energie într-un metal (a) și ocuparea lor cu electroni la metalele alcaline (b) și alcalino-pămîntoase (c).

mează $4n$ orbitali moleculari, dintre care $2n$ sînt orbitali moleculari de legătură (OML) și restul de $2n$ sînt orbitali moleculari de antilegătură (OMAL), care se contopesc în benzi de energie (fig. 1.3).

La elementele alcaline avînd în stratul de valență un singur electron, perechile de electroni $n/2$ vor ocupa numai un sfert din banda de legătură, restul fiind bandă de conducție. În acest caz, ele realizează o legătură mai slabă între atomi, generînd proprietăți corespunzătoare: temperatura de topire și de fierbere joase, densități și durități mici, raze atomice mari și conductibilități electrice și termice mari. La elementele alcalino-pămîntoase, banda de legătură va fi ocupată în proporție mai mare ($1/2$), fapt care va determina o legătură mai puternică și variații corespunzătoare ale proprietăților.

Ocuparea cu electroni a benzii de legătură devine totală la metalele din grupa IVA, după care electronii metalelor din grupele următoare ocupă și porțiuni din banda orbitalilor moleculari de antilegătură, ceea ce va conduce la anularea efectului de legare a unui număr corespunzător de electroni din banda de legătură, cu variații corespunzătoare ale proprietăților.

— *Metalele tranziționale d* care posedă 6 orbitali în stratul de valență (un orbital de tip s și 5 orbitali de tip $(n-1)d$) și structuri cubice compacte sau hexagonale, n atomi de metal formează $6n$ orbitali moleculari dintre care $3n$ sînt orbitali moleculari de legătură și $3n$ orbitali moleculari de antilegătură, care vor fi ocupați cu perechi de electroni, la fel ca și cei ai metalelor din grupele principale (fig. 1.4).

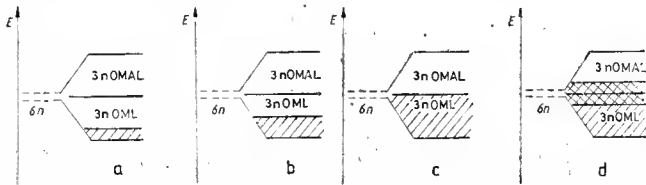


Fig. 1.4. Ocuparea cu electroni a benzilor de energie în cazul metalelor din grupele: IIIB (a), IVB-VB (b), VIB (c) și VIIB-IIIB (d).

Pe cînd la elementele din grupa **IIIB** va fi ocupată numai un sfert din banda de valență, la elementele din grupele următoare banda de valență se va popula cu perechi de electroni în număr din ce în ce mai mare, astfel că la grupa **VIB** ea va fi ocupată în întregime cu perechi de electroni. La metalele din grupele **VIIB—IIB** se vor ocupa cu perechi de electroni și benzile orbitalilor de antilegătură, anulînd efectul de legare al unui număr egal de electroni din benzile de legătură, rămînînd ca orbitali moleculari de nelegătură să fie localizați la un singur atom.

Creșterea și apoi scăderea numărului perechilor de electroni în banda de legătură afectează în mod corespunzător proprietățile fizice. Astfel, pe cînd la metalele din grupele **IIIB—VIB** temperaturile de topire și fierbere, densitățile și duritățile cresc, iar razele atomice și conductibilitățile termice și electrice scad, la cele din grupele **VIIB—IIB** ele variază invers.

Pe baza teoriei benzilor se pot explica proprietățile electrice ale solidelor. În funcție de natura atomilor și de structura cristalului, cele două benzi de valență și de conducție pot să se acopre sau nu, în ultimul caz fiind separate printr-o bandă interzisă. După poziția relativă a celor două benzi, una în raport cu cealaltă, și după modul de ocupare cu electroni a benzii de valență (fig. 1.5), substanțele se pot clasifica în:

— *izolatori* (dielectrici), cînd atît banda de valență cît și cea de conducție sînt complet ocupate de electroni, iar lungimea benzii interzise este mai mare de **3 eV**;

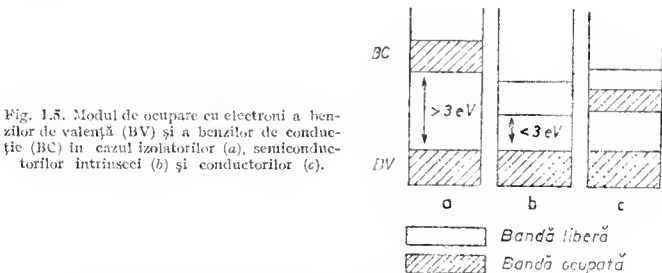


Fig. 1.5. Modul de ocupare cu electroni a benzilor de valență (BV) și a benzilor de conducție (BC) în cazul izolatoarelor (a), semiconductorilor intrinseci (b) și conductorilor (c).

— *semiconductori intrinseci*, cînd banda de valență este complet ocupată de electroni, iar banda de conducție este liberă. Distanța dintre cele două benzi (banda interzisă) trebuie să fie mai mică decît **3 eV**;

— *conductorii* (metale), cînd banda de valență este complet ocupată de electroni, iar banda de conducție este incomplet ocupată de electroni.

1.2. Clasificarea metalelor după configurația electronică

Structural metalele se clasifică, după tipul orbitalului în care se plasează electronul distinctiv, în blocuri *s*, *p*, *d* și *f*.

Metalele din blocul *s* se află situate în grupele **IA** și **IIA**. Ele au elec-

tronul distinctiv situat într-un orbital exterior s și configurațiile exterioare ale învelișurilor de tipul:

- $np^6(n+1)s^1$ — metalele alcaline: $_{11}\text{Na}$, $_{19}\text{K}$, $_{37}\text{Rb}$, $_{55}\text{Cs}$, $_{87}\text{Fr}$;
- $np^6(n+1)s^2$ — metalele alcalino-pămîntoase: $_{12}\text{Mg}$, $_{20}\text{Ca}$, $_{38}\text{Sr}$, $_{56}\text{Ba}$, $_{88}\text{Ra}$

cu excepția primelor elemente, $_{3}\text{Li}$ și $_{4}\text{Be}$, care au configurațiile de tipul $2s^1$ respectiv $2s^2$.

Metalele din blocul p sînt situate în grupele IIIA—VIA și au configurațiile exterioare ale învelișurilor electronice de tipul:

- ns^2p^1 — pentru $_{13}\text{Al}$, $_{31}\text{Ga}$, $_{49}\text{In}$, $_{81}\text{Tl}$;
- ns^2p^2 — pentru $_{32}\text{Ge}$, $_{50}\text{Sn}$, $_{82}\text{Pb}$;
- ns^2p^3 — pentru $_{51}\text{Sb}$, $_{83}\text{Bi}$;
- ns^2p^4 — pentru $_{84}\text{Po}$.

Metalele din blocul d sînt amplasate în grupele IIIB—VIII B și IB—II B, avînd electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-1)d$ și configurația ideală a învelișului electronic exterior de forma generală: $(n-1)d^{1-10}ns^2$.

Metalele din grupele IB și II B deși nu sînt metale tranziționale veritabile datorită orbitalilor $(n-1)d$ complet ocupați cu electroni, deci cu structură $d^{10}s^{1-2}$, se studiază împreună cu elementele tranziționale, mai ales din cauza proprietăților asemănătoare de a forma combinații coordinative.

Metalele din blocul d alcătuiesc trei serii de cîte 10 elemente și începutul unei a patra serii, reprezentată deocamdată de actiniu $_{89}\text{Ac}$, rutherfordiu $_{104}\text{Rf}$ și hahnium $_{105}\text{Ha}$ și elementele 106-109

- seria I-II: $[\text{Ar}] 3d^{1-10}4s^2$: $_{21}\text{Sc}$, $_{22}\text{Ti}$, $_{23}\text{V}$, $_{24}\text{Cr}$, $_{25}\text{Mn}$, $_{26}\text{Fe}$, $_{27}\text{Co}$, $_{28}\text{Ni}$, $_{29}\text{Cu}$, $_{30}\text{Zn}$;
- seria a II-a: $[\text{Kr}] 4d^{1-10}5s^2$: $_{39}\text{Y}$, $_{40}\text{Zr}$, $_{41}\text{Nb}$, $_{42}\text{Mo}$, $_{43}\text{Tc}$, $_{44}\text{Ru}$, $_{45}\text{Rh}$, $_{46}\text{Pd}$, $_{47}\text{Ag}$, $_{48}\text{Cd}$;
- seria a III-a: $[\text{Xe}] 4f^{1-14} 5d^{1-10}6s^2$: $_{57}\text{La}$, $_{72}\text{Hf}$, $_{73}\text{Ta}$, $_{74}\text{W}$, $_{75}\text{Re}$, $_{76}\text{Os}$, $_{77}\text{Ir}$, $_{78}\text{Pt}$, $_{79}\text{Au}$, $_{80}\text{Hg}$;
- seria a IV-a: $[\text{Rn}] 6d^{1-10} 7s^2$: $_{89}\text{Ac}$, $_{104}\text{Rf}$, $_{105}\text{Ha}$, $_{106}\text{Unh}$, $_{107}\text{Uns}$, $_{108}\text{Uno}$; $_{109}\text{Uun}$

Metalele din grupa VIII B alcătuiesc trei *triade*:

- triada fierului: Fe , Co , Ni ;
- triada paladiului: Ru , Rh , Pd ;
- triada platinei: Os , Ir , Pt ,

ultimele două triade alcătuind familia platinei. În cadrul acestora ele se studiază pe *diade*: diada $\text{Ru}-\text{Os}$; diada $\text{Rh}-\text{Ir}$ și diada $\text{Pd}-\text{Pt}$.

Metalele din blocul f conțin electronul distinctiv într-un orbital $(n-2)f$, avînd configurația electronică „ideală” a stratului exterior de tipul: $(n-2)f^{1-14} (n-1)d^1 ns^2$. Ele alcătuiesc două serii analoage de cîte 14 elemente:

- seria $4f$: *lantanoidele* (Ln) cu configurația electronică generală: $[\text{Xe}] 4f^{1-14} 5d^1 6s^2$: $_{58}\text{Ce}$, $_{59}\text{Pr}$, $_{60}\text{Nd}$, $_{61}\text{Pm}$, $_{62}\text{Sm}$, $_{63}\text{Eu}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{65}\text{Tb}$, $_{66}\text{Dy}$, $_{67}\text{Ho}$, $_{68}\text{Er}$, $_{69}\text{Tm}$, $_{70}\text{Yb}$, $_{71}\text{Lu}$;
- seria $5f$: *actinoidele* (An) cu configurație electronică generală: $[\text{Rn}] 5f^{1-14} 6d^1 7s^2$: $_{90}\text{Th}$, $_{91}\text{Pa}$, $_{92}\text{U}$, $_{93}\text{Np}$, $_{94}\text{Pu}$, $_{95}\text{Am}$, $_{96}\text{Cm}$, $_{97}\text{Bk}$, $_{98}\text{Cf}$, $_{99}\text{Es}$, $_{100}\text{Fm}$, $_{101}\text{Md}$, $_{102}\text{No}$, $_{103}\text{Lr}$.

2. Răspîndirea metalelor în scoarța terestră. Metode de preparare

2.1. Răspîndirea metalelor în scoarța terestră. Minereuri

Comparativ cu cele mai răspîndite elemente din scoarța terestră, după oxigen (47,5%) și siliciu (28%), pe primele locuri se situează numai metale, în frunte cu aluminiul (7,5%), urmat de fier (5,1%), calciu (3,5%), sodiu (2,6%), potasiu (2,4%) și magneziu (2,1%).

Cu toate acestea, marea majoritate a metalelor, în special cele din blocurile *p*, *d* și *f*, împreună cu restul elementelor nemetalice, se găsesc răspîndite abia în proporție de 0,52% în greutate (fig. 2.1). Forma cea mai frecventă în care apar ele o constituie aceea de combinații chimice (oxizi, sulfuri, carbonați, sulfați etc.), metalele nobile fiind întîlnite și în stare liberă (native).

Combinațiile naturale mai mult sau mai puțin omogene, componente ale rocilor, se numesc *minerale*, iar atunci cînd formează acumulări care pot constitui surse de materii prime de interes industrial, ele se numesc *minereuri*, respectiv *minereuri metalifere* în cazul celor cu conținut de metal.

După compoziția chimică, principalele minerale metalifere se clasifică în :

— *metale native* : aurul, argintul, metalele platinice și în mai mică măsură, mercurul, cuprul, stibiul și bismutul ;

— *sulfuri și sulfosăruri* : calcozina (Cu_2S), argentitul (Ag_2S), galena (PbS), blenda (ZnS), cinabru (HgS), nichelina (NiAs), calcopirita (CuFeS_2), stibina (Sb_2S_3), covelina (CuS), bismutina (Bi_2S_3), molibdenita (MoS_2), pirita (FeS_2) ;

— *compuși halogenați* : fluorina (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6), sarea gemă (NaCl), silvina (KCl), carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ;

— *oxizi și hidroxizi* : corindonul ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), magnetita (Fe_3O_4), rutilul (TiO_2), casiteritul (SnO_2), piroluzita (MnO_2), pechblenda (U_3O_8), hidrargilita ($[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$), bauxita ($\text{AlO}(\text{OH})$), limonita ($\text{HFeO}_2 \cdot \text{aq}$) ;

— *carbonați* : calcita (CaCO_3), magnezita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), siderita (FeCO_3), malachitul ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), azuritul ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) ;

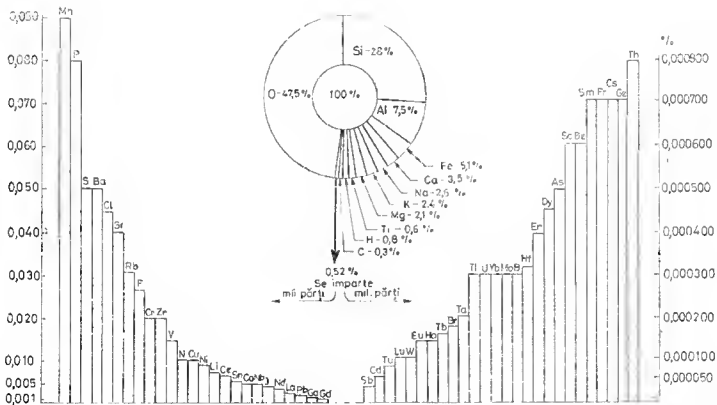


Fig. 2.1. Diagrama distribuției elementelor în scoarța terestră.

— sulfati: *baritina* (BaSO_4), *celestina* (SrSO_4), *gipsul* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *mirabilitul* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);

— oxosăruri: *mazita* ($\text{Ce, La, ...}(\text{PO}_4)$), *apatita* ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), *wolframitul* ($(\text{Mn, Fe})\text{WO}_4$), *zirconiul* (ZrSiO_4).

2.2. Prepararea minereurilor

Deoarece, așa cum rezultă din lucrările de exploatare minieră, materiile prime cu conținut de metal nu pot fi utilizate direct în vederea extragerii elementelor utile, ele se supun la o succesiune de operații de preparare.

Aceste operații urmăresc îndepărtarea sterilului, concentrarea și transformarea compusului util într-o formă chimică adecvată tehnologiei de extracție a metalului respectiv, sub forma unui produs bogat în unul sau mai mulți componenți utili, denumit *concentrat*. În acest scop se folosesc operații de preparare pe cale mecanică (sfărîmarea, măcinarea, clasarea, separarea și concentrarea) și operații pe cale termică (uscarea, prăjirea, calcinarea și aglomerarea).

Operațiile de preparare pe cale mecanică urmăresc reducerea dimensiunilor materialului brut pînă la limitele cerute de procesul tehnologic utilizat, separarea de steril și concentrarea minereurilor pînă la un anumit conținut de substanțe utile.

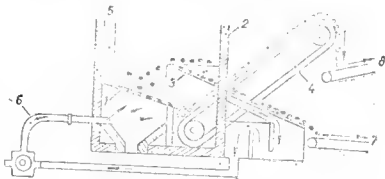
Sfărîmarea și măcinarea. În funcție de dimensiunile materialului, sfărîmarea și măcinarea se execută cu utilaje speciale (concasoare, valțuri, mori cu bile etc.).

Clasarea. Pentru separarea materialului pe diferite clase de dimensiuni se face o clasare *volumetrică*, care se realizează pe grătare și ciururi (ciuruirea) sau o clasare *gravimetrică*, pe baza diferenței dintre vitezele de cădere a particulelor minerale de diferite dimensiuni într-un curent orizontal sau vertical de apă sau aer. Dintre clasoarele hidraulice cităm: clasorul piramidal, conul clasor, clasorul mecanic cu greblă, clasorul mecanic cu spirală, clasorul cu cuvă, hidroclonul etc., iar dintre cele pneumatice, clasorul pneumatic cu pulsații, cicloanele pneumatice etc.

În figura 2.2 este reprezentat un hidroclor cu separare în curent vertical ascendent. Materialul de separat se lasă să cadă pe un ciur înclinat montat în camera aparatului. Din partea de jos se introduce un curent de apă ascendent și un curent de aer. Frațiunea ușoară este antrenată în sus și trecută peste un prag, iar materialul greu cade la fund, fiind transportat de un elevator.

Fig. 2.2. Secțiune printr-un hidroclor cu separare în curent ascendent:

1 — ciur înclinat; 2 — camera aparatului; 3 — prag; 4 — elevator; 5 — alimentare cu mineral; 6 — aer și apă; 7 — mineral util; 8 — steril.



Concentrarea. Pentru ca substanțele minerale să poată fi utilizate cât mai economic în procesele metalurgice, în afară de anumite dimensiuni, trebuie să aibă și un conținut optim de elemente utile. În acest scop ele sînt supuse concentrării, operație prin care se realizează îndepărtarea sterilului din masa minerală brută (minereu) și, eventual, separarea mineralelor utile între ele.

Printre procedeele de concentrare și îmbogățire se numără și unele metode specifice, care acționează pe baza unor proprietăți particulare ale mineralelor cum sînt: cele *magnetice*, utilizate în cazul mineralelor cu permeabilitate magnetică suficient de mare spre a fi atrase de poliul unui electromagnet industrial; *radiometrice*, pentru mineralele radioactive; *manuale*, pentru mineralele care pot fi separate după culoare, luciu, formă și altele; ori metode *electrostatice*, care separă mineralele pe bază de diferență de conductibilitate, în cădere pe un plan înclinat format din două plăci despărțite și încărcate electric diferit.

Dintre metodele de concentrare utilizate mai des cităm: zețajul, concentrarea pe mese, amalgamarea, flotația și cianurarea.

— *Concentrarea prin zețaj* se realizează în aparate formate din două compartimente alimentate cu apă (fig. 2.3). Într-unul se află un ciur pe care se depune materialul de separat, iar în celălalt un piston care execută mișcări de sus în jos, obligînd materialul din primul compartiment să se așeze pe ciur în ordinea densităților.

— *Concentrarea pe mese* are loc pe suprafețe plane construite din lemn, în special oscilante, cu o anumită înclinare, pe care materialul fin măcinat se separă după dimensiuni și densitate, pe principiul fenomenului de aluviunare întîlnit în natură (fig. 2.4).

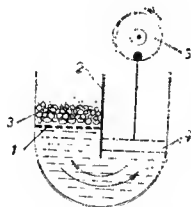


Fig. 2.3. Secțiune printr-un separator prin zețaj:

1 — ciur; 2 — perete despărțitor; 3 — minerale depuse în ordinea densităților; 4 — piston; 5 — motor cu excentric.

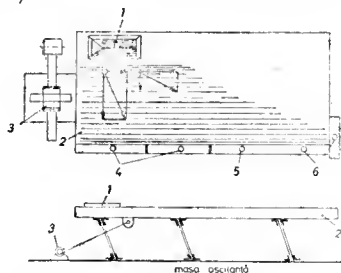


Fig. 2.4. Secțiune orizontală și transversală a unei mese oscilante:

1 — alimentare; 2 — suprafață oscilantă; 3 — motor cu excentric; 4 — steril; 5 — produse medii; 6 — concentrat.

— *Amalgamarea* este un caz particular de separare a aurului și argintului pe mese oscilante, atunci cînd se găsesc dispersate fin în roci, în stare nativă. În acest caz, materialul fin măcinat și amestecat cu apă se trece pe mese speciale de amalgamare, formate din lemn acoperit cu tablă de cupru

amalgamat. Periodic, amalgamul se trece în retorte de fontă și se încălzește la 360—400°C, când mercurul distilă, iar în reziduu rămân metalele nobile. La noi în țară, astfel de instalații se găsesc la Gura-Barza (Brad).

— *Flotația* este cea mai importantă și răspândită metodă industrială de separare și concentrare pe cale umedă a minereurilor metalifere neferoase. Procedul se bazează pe diferența dintre proprietățile superficiale ale suprafețelor particulelor minerale. Datorită acestor proprietăți unele minerale plutesc sub formă de pulberi fine la suprafața apei (minerale *hidrofobe*—neudabile), iar altele nu plutesc (*hidrofile*—udabile). Capacitatea de plutire a mineralelor se poate crea sau distruge cu ajutorul unor reactivi chimici capabili să modifice proprietățile superficiale ale particulelor minerale. După modul cum influențează acest fenomen, reactivii de flotație se împart în:

— *spumanți*, reactivi care formează și stabilizează spuma, când în amestecul de apă și material măcinat se introduc bule de aer, favorizând alipirea lor la suprafața particulelor minerale, făcându-le să plutească (fig. 2.5). Din această grupă fac parte: uleiul de pin, uleiul de terebentină, crezolul, xilidina și alții;

— *colector*i, reactivi care măresc caracterul hidrofob al mineralelor, reducând udabilitatea și făcându-le să plutească mai ușor. În calitate de colectorii se folosesc: xantații, acizii ditiofosforici, toluidina, xilidina, acidul oleic și alții;

— *depresanți*, reactivi care anulează mai mult sau mai puțin flotabilitatea naturală a mineralelor. Se utilizează în flotația selectivă pentru a diminua flotabilitatea unuia sau a mai multor componenți minerali în timp ce unii flotează. Depresanții cei mai utilizați sînt: cianurile, sulfurile, sulfazeii și hidroxizii alcalini, silicatul de sodiu etc.;

— *activanți*, substanțe care distrug efectul depresanților, redînd particulelor minerale proprietățile inițiale spre a flota. Printre ei se află: laptele de var, sulfura de sodiu, sulfatul de cupru, acidul sulfuric etc.

Pentru separarea și concentrarea mineralelor pe baza fenomenului de flotație, s-au construit celule de flotație (fig. 2.6) în care se asigură crearea următoarelor condiții de lucru:

— producerea unei suspensii minerale prin amestecarea și agitarea materialului fin măcinat cu apă;

— formarea unei spume prin suflarea unui curent de aer și adăugarea de spumanți și colector;

— modificarea proprietăților superficiale ale unor substanțe din amestec prin adăugarea de activanți sau depresanți.

În cazul minereurilor complexe se utilizează *flotația mixtă selectivă*, când mineralele utile se flotează pe rînd, unul cîte unul, celelalte depresîndu-se, după care se activează tot pe rînd, pînă se extrag toate. La noi în țară, importante instalații de flotație se găsesc montate la Baia Marc, Baia-Spie, Căvnic, Gura Barza, Zlatna, și alte localități.

— *Cianurarea* este un caz particular de extracție a metalelor nobile native (aur, argint), foarte fin dispersate în roci. În acest scop, rocile respective se macină fin în mori cu bile, iar pulberile se tratează cu soluții de cianuri alcaline (0,1%), în prezența oxigenului din aer, timp de 24 de ore, când metalele nobile se solubilizează sub formă de combinații complexe, pe

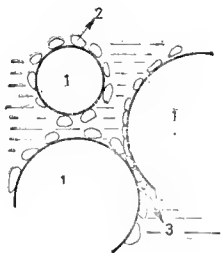


Fig. 2.5. Bule de aer alipite la suprafața particulelor minerale:

1 — particule minerale; 2 — bule de aer; 3 — lichid.

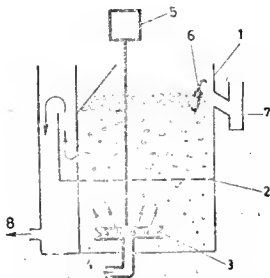


Fig. 2.6. Secțiune printr-o celulă de flotație:

1 — cutia celei; 2 — grătar de lemn; 3 — rotor; 4 — aer comprimat; 5 — motor acționare rotor; 6 — paletă colectoare; 7 — igheab colector de spumă; 8 — evacuarea tulburării.

baza reacției:

$2M + 4NaCN + 1/2O_2 + H_2O = 2Na[M(CN)_2] + 2NaOH$; $M = Au, Ag, Cu$. Din leșiile bogate în cianuri complexe se precipită metalele nobile cu pulbere de zinc, prin metoda cementării (v. reducerea pe cale umedă).

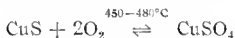
Operațiile de preparare pe cale termică se aplică concentratelor obținute prin metodele anterioare. Ele sînt de mai multe feluri și în succesiunea lor urmăresc:

— *uscarea*, adică îndepărtarea umidității totale a concentratelor prin încălzire între $450-900^\circ C$, în instalații speciale (tobe de uscare);

— *prăjirea* în prezenta aerului, care se aplică concentratelor sulfurase. Ea poate fi *oxidantă*, atunci cînd se lucrează la temperaturi înalte ($800-900^\circ C$), iar sulfurile se transformă în oxizi:



sau poate fi *sulfatizantă*, atunci cînd oxidarea sulfurilor are loc la temperaturi joase ($450-480^\circ C$), de exemplu:



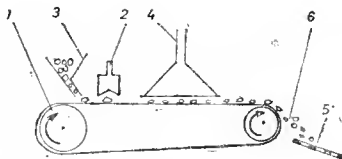
— *disocierea termică*. În condițiile de temperatură la care se desfășoară procesele pirometalurgice, se favorizează, printre altele, și disocierea termică a carbonaților din minereuri și fondanți:



— *aglomerarea*. Spre a putea fi supuse procedeelor pirometalurgice de reducere, concentratele pulverulente de oxizi metalici se aglomerează

Fig. 2.7. Instalație de aglomerare cu bandă:

1 — bandă transportoare; 2 — arzător;
3 — alimentator; 4 — nișe evacuare gaze;
5 — ciur; 6 — material aglomerat.



prin sinterizare, sub forma unor bulgări de dimensiuni mai mari sau mai mici. Aglomerarea se realizează cu ajutorul unor cuptare cu masă rotativă sau cu bandă (fig. 2.7), iar materialul supus aglomerării este umectat și amestecat cu var, praf de cocs și cărbuni.

2.3. Metode de obținere a metalelor

În funcție de natura minereurilor, de specia metalică ce urmează a fi extrasă, principalele metode specifice utilizate la prepararea metalelor pot fi clasificate în:

- metode de reducere pe cale uscată sau pe cale umedă;
- metode de disociere termică (v. purificarea metalelor);
- metode electrolitice în topituri sau soluții apoase.

Metodele de reducere pe cale uscată sînt reacții oxido-reducătoare care utilizează reducători cu afinitate chimică față de oxigen, mai mare decît a metalului ce urmează a fi extras. După natura reducătorului, acestea pot fi clasificate în metode de reducere cu:

- carbon (cocs), monoxid de carbon, carburi;
- hidrogen molecular, hidruri;
- metale (metalotermice).

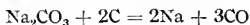
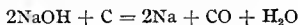
În cadrul acestor metode, reducătorii se combină cu oxigenul din oxizii metalici pe care îi reduc la metalul respectiv, ei oxidîndu-se complet sau pînă la oxidul său inferior.

Procedeele de reducere cu carbon și monoxid de carbon sînt cele mai vechi și mai simple procedee pirometalurgice de obținere a metalelor din oxizii lor. Ele au loc cu acei oxizi metalici, a căror variație a entalpiei libere de formare depășește pe cea corespunzătoare obținerii monoxidului sau dioxidului de carbon, fiind posibile următoarele reacții de reducere:



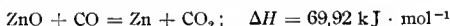
Pe această cale se pot prepara metale, utilizînd alte combinații ale lor. În trecut, cînd nu se cunoștea procedeul de electroliză a topiturilor, sodiul și

potasiul se obțineau prin reducerea hidroxizilor sau a carbonaților cu cărbune în retorte de fier, la temperaturi înalte :



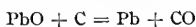
Pentru captarea și îndepărtarea elementelor dăunătoare calității metalului (S, P, As etc.), toate topiturile reducătoare se efectuează în prezență de *fondanți*, substanțe care au rolul de a forma cu sterilul soluții solide de silicați denumite *zguri*. Având o diferență mare de densitate și fiind nemiscibilă cu metalul, zgura constituie o fază lichidă distinctă ce plutește deasupra metalului topit, putând fi ușor îndepărtată. Alegerea fondanților se face în funcție de caracterul sterilului. În cazul sterililor acide se utilizează fondanți bazici (piatra de var, oxidul de fier), iar sterilele bazice reclamă fondanți acizi (nisip cuarțos, silicați acizi, borax). Pe această cale se prepară industrial zincul, cadmiul și plumbul. Metoda nu poate fi utilizată în cazul metalelor care se reduc la temperaturi înalte, deoarece ar favoriza obținerea de carburi (Al, Mo, W, Mn, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cr).

— *Obținerea zincului*. Concentratul de oxid de zinc în amestec cu cocs se introduce în retorte (fig. 2.8) care se încălzesc la 1100—1300°C, fiind are loc simultan reducerea și distilarea zincului :



Se obține zinc brut cu 97—98% Zn.

— *Obținerea plumbului*. Concentratele de oxid de plumb în amestec cu cocs se încălzesc la 500—600°C, în cuptoare verticale (fig. 2.9), în prezență de SiO₂ și CaO pentru îndepărtarea urmelor de PbSO₄:



Rezultă plumb brut cu 92—90% Pb și mici cantități de Au, Ag, Cu, As, Sb, Bi, Zn, Fe etc.

Pe baza acestor procedee se prepară zincul și plumbul, la noi în țară, la Uzina chimico-metalurgică din Copșa-Mică.

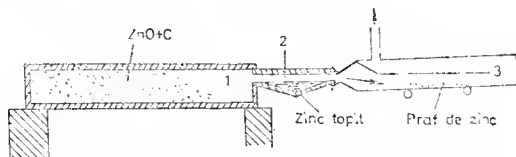
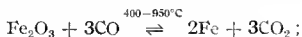


Fig. 2.8. Retortă pentru prepararea zincului:

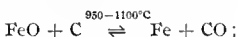
1 — retortă propriu-zisă; 2 — cameră de condensare; 3 — evacuare la coș.

— *Obținerea fontei* este un caz particular de reducere cu carbon, deoarece se obțin aliaje fier-carbon, cu conținut variabil de carbon, siliciu, fosfor, sulf etc. Oxizii de fier se reduc cu cocs în prezență de fondanți corespunzători, în instalații denumite *furnale înalte* (fig. 2.10). În partea superioară a furnalului predomină reacțiile de reducere indirecte, efectul global fiind exoterm:

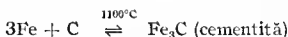


$$\Delta H = -26,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

În zona inferioară a furnalului au loc reacții endoterme de reducere directă și de carburare a fierului:



$$\Delta H = 143,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

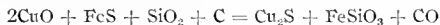


Cementita (Fe_3C) se dizolvă în fierul topit, rezultând un aliaj de fier-carbon (fonta brută). După conținutul în carbon, siliciu și alte elemente (în %), deosebim mai multe tipuri de fonte:

- fonta albă (dură): 2—4 C; 0,6—1,6 Si; 0,15—1,5 Mn; 0,1—0,9 P;
- fonta cenușie: 2—4 C; 1,2—5 Si; 0,5—1,3 Mn; 0,1—0,6 P;
- fonta maleabilă: 0,2—3 C; 0,6—1,4 Si; 0,07—0,6 Mn; 0,06—0,12 P;
- fonta perlitică: 2,4—3,5 C; 0,5—1,5 Si.

La noi în țară, furnale de mare capacitate (700—1700 m³) se găsesc instalate la combinatele metalurgice de la Reșița, Hunedocara, Galați, Călărași.

— *Obținerea cuprului* este un alt caz particular de obținere a metalului pe cale pirometalurgică, de astă dată prin intermediul matelor. Deoarece la reducerea oxizilor de cupru cu cărbune are loc o pierdere apreciabilă de cupru metalic, care trece nrecuperabil în zgură, s-a elaborat un procedeu ingenios bazat pe marea afinitate a cuprului pentru sulf. Acest procedeu constă din topirea concentratelor de oxizi de cupru cu sulf sau sulfuri metalice (FeS), în prezență de nisip și cărbune, în cuptoare verticale cu cuvă, când rezultă sulfura cupreasă:



Sulfura cupreasă topită are proprietatea de a se amesteca în orice proporție cu sulfura de fier, rezultând așa-zisa *mată cuproasă* ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$), conținând 20—45% Cu. Ulterior, prin topire oxidantă (convertizarea matelor) la 1000—1200°C, în prezența de SiO_2 , se obține cupru brut de convertizor cu 93—98% Cu (v. purificarea metalelor):

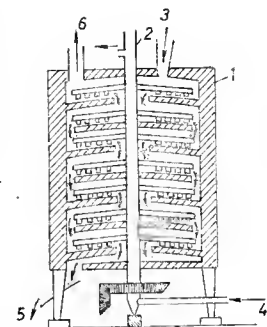
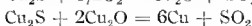
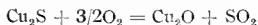


Fig. 2.9. Cuptor vertical pentru obținerea plumbului:

1 — cuptor; 2 — ax; 3 — încărcare;
4 — aer; 5 — plumb brut; 6 — gaze coș.

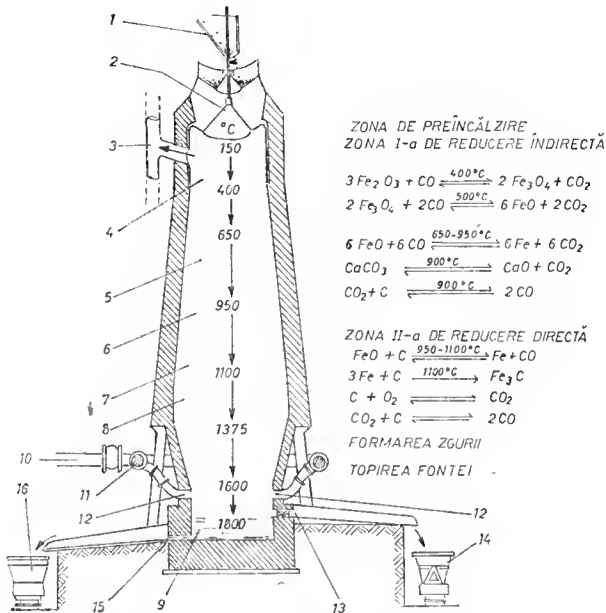
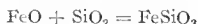
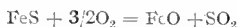


Fig. 2.10. Secțiune printr-un furnal înalt de producere a fontei, cu indicarea temperaturii și reacțiilor în diferite zone:

1 — pilnie de încărcare cu minereu, cocs și fondanți; 2 — clopot conic; 3 — gaz de furnal; 4 — cuvă superioară; 5 — cuvă mijlocie; 6 — cuvă inferioară; 7 — piutea furnal; 8 — etalaj; 9 — creuzet; 10 — aer cald; 11 — canal inelar pentru aer cald; 12 — guri de vânt; 13 — gură de zgură; 14 — oală de transportare a zgurii topite; 15 — gură de rontă; 16 — oală de transportare a fontei topite.

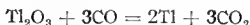
Fierul din sulfura de fier, după oxidare trece în zgură și se îndepărtează:



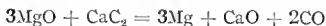
Pe această cale se prepară cuprul la noi în țară, în instalațiile de la Baia-Mare și Firiza.

Procedee de reducere cu monoxid de carbon sau carburi. În afară de reducerile cu monoxid de carbon, considerate ca etape succesive în cadrul

reducerilor cu carbon, se cunosc și procedee de reducere a unor oxizi metalici cu monoxid de carbon :

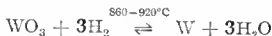


De asemenea, unii oxizi metalici se reduc eficient cu carburi metalice. De exemplu :



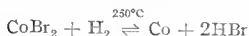
Procedee de reducere cu hidrogen molecular. Oxizii, halogenurile, sulfurile, unii compuși oxigenați sau combinațiile complexe ale metalelor se pot reduce la cald cu hidrogen molecular.

— *Oxizii metalici* care au căldură de formare destul de mică se reduc în atmosferă de hidrogen, la temperaturi care variază în limite foarte largi, în funcție de natura oxidului, pe baza unor reacții reversibile, exoterme, rezultând pulberi metalice fine, piroforice. De exemplu :

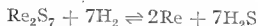
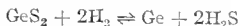


Pe această cale se pot prepara pulberi metalice fine de crom, molibden, wolfram, mangan sau fier.

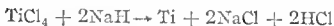
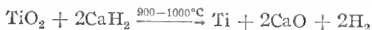
— *Halogenurile metalice*, mai ales ale metalelor tranziționale (V, Cr, Mo, Mn, Co etc), se reduc ușor în atmosferă de hidrogen molecular :



— *Sulfurile metalelor*, de asemenea, se pot reduce la cald în atmosferă de hidrogen molecular. De exemplu :

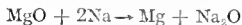


Procedee de reducere cu hidruri. Unii oxizi precum și unele halogenuri metalice pot fi reduse cu hidruri metalice (CaH_2 , NaH), la temperaturi ridicate. De exemplu :



Procedee de reducere metalotermică. O serie de compuși metalici cum sînt : oxizii, halogenurile, sulfurile etc., pot fi reduși cu metale la cald.

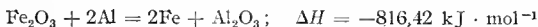
— *Oxizii metalici*, teoretic, pot fi reduși la cald de toate metalele care generează oxizi mai stabili. Pe această cale se pot prepara beriliul, magneziul și alte metale, prin reducere cu sodiu sau potasiu :



Alți oxizi, cum sînt cei de Be, Ge, La, W, U, se reduc cu magneziu metalic, iar oxizii de Be, Mg, Cr, Mo, W, U, V se reduc cu calciu metalic la cald. De exemplu :

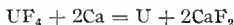
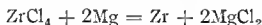


Un caz particular de reducere metalotermică a oxizilor metalici este reducerea cu aluminiu, denumită *aluminotermie*. Reacția este puternic exotermă, violentă și însoțită de lumină, căldura degajată putînd atinge temperaturi pînă la 3000°C. Pe această cale se pot prepara cromul, manganul și fierul. De exemplu:

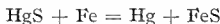


temperatura dezvoltată în această reacție fiind de circa 2920°C.

— *Halogenurile metalelor* pot fi reduse cu succes la cald (650—800°C), cu Na, Ca sau Mg. Metoda prezintă interes deosebit la obținerea pe cale industrială a unor elemente tranziționale (Ti, Zr, Hf, V, U) pe baza *procedurii Kroll*. De exemplu:

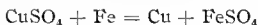


— *Sulfurile unor metale* (Hg, Sb, Bi) se reduc la cald (600—700°C) cu ajutorul fierului. De exemplu:

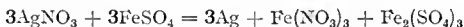


Metode de reducere pe cale umedă. Din soluțiile apoase conținînd săruri corespunzătoare, unele metale pot fi extrase prin reducere cu metale sau agenți reducători chimici.

Metoda reducerii cu metale (metoda cementării) este în fapt o metodă hidrometalurgică de obținere a metalelor nobile și seminobile, cu potențiale de oxidare negative (Cu, Ag, Au, Hg, Pt), cu ajutorul unor elemente ce le preced în seria tensiunilor. De exemplu:



Metodele cu agenți reducători, utilizate mai ales în laborator, au în vedere reducerea și precipitarea din soluțiile ce conțin ioni de metal, cu ajutorul unor substanțe reducătoare cum sînt: SnCl_2 , săruri de fier (II), hidrazină, hidroxilamină și multe altele. De exemplu:



Disocierea termică a unor combinații metalice. Această metodă se utilizează mai ales în scopul obținerii metalelor de înaltă puritate (v. purificarea metalelor).

Metodele electrolitice de obținere a metalelor se pot grupa în: metode de electroliză a topiturilor și metode de depunere catodică a ionilor metalici din soluții apoase, acestea din urmă fiind utilizate, în special, la rafinarea metalelor sau în analiza chimică de laborator (v. rafinarea metalelor).

Electroliza topiturilor se folosește în cazul preparării metalelor cu potențiale de electrod standard negative mari (metale din blocul s, grupa aluminului și lantanoid). Acestea, fiind foarte active, formează oxizi greu de redus cu cărbune, iar la temperaturi ridicate se transformă în carburi. Totodată, metalele din blocul s, foarte reactive cu apa, nu pot fi obținute prin electroliza soluțiilor apoase, deoarece ar genera hidroxizii respectivi. La electroliză se folosesc cloruri sau halogenuri topite. De exemplu:

— *electroliza clorurii de sodiu topite* la 600°C , în prezență de CaCl_2 pentru scăderea punctului de topire. Electroliza se realizează într-o celulă de oțel căptușită cu materiale refractare (fig. 2.11). Spațiul anodic este despărțit de cel catodic printr-o diafragmă de sită metalică. Anodul este confecționat din cărbune, iar catodul este un inel de oțel. Sodiul se obține pe baza reacțiilor:



— la catod: $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$

— la anod: $\text{Cl}^- - e^- \rightarrow \text{Cl} \sim \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

— *electroliza hidroxidului de sodiu* se realizează într-un cilindru de fontă introdus într-un cuptor care poate realiza $\sim 325^{\circ}\text{C}$. Anodul este format dintr-un cilindru de nichel sau fier, în centrul căruia se află catodul de carbon sau fier, spațiul anodic fiind despărțit de o plasă de sîrmă (fig. 2.12). Sodiul se obține pe baza reacțiilor:

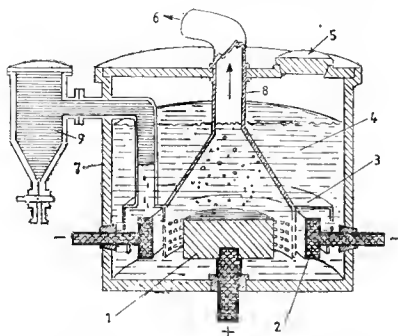


Fig. 2.11. Secțiune printr-o celulă de electroliză a clorurii de sodiu topite:

1 — anod de cărbune; 2 — catod de fier; 3 — diafragmă; 4 — clorură de sodiu topită; 5 — alimentare; 6 — clor; 7 — cuptor; 8 — clopot de fier; 9 — recipient pentru sodiu.

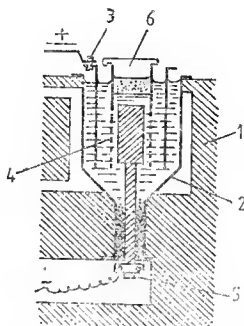


Fig. 2.12. Secțiune printr-o celulă de electroliză a hidroxidului de sodiu topit:

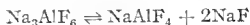
1 — cuptor; 2 — cilindru de fontă; 3 — anod; 4 — sită circulară; 5 — catod; 6 — sodiu.

— la *anod*: $2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

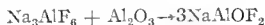
— la *catod*: $2\text{Na}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Na}$

— *obținerea aluminiului* este un caz particular de electroliză a topiturilor. Practic, se folosește un amestec de alumină (Al_2O_3) și criolită (Na_3AlF_6), din care numai alumina se consumă, criolita fiind numai un agent intermediar care asigură conductibilitatea băii și un „vehicul” de transport al oxidului de aluminiu, refăcându-se și reintrând în circuit după fiecare ciclu de reacții:

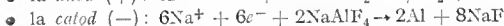
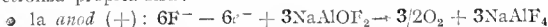
— disocierea criolitului:



— reacția aluminei cu criolitul:



— electroliza propriu-zisă:



Electrolizorul este constituit dintr-o cadă de oțel căptușită în exterior cu material refractar, iar în interior cu grafit, jucând rolul de catod și anodi de cărbune suspendați în topitură, cu posibilități de schimbare fără întreruperea procesului de electroliză (fig. 2.13). În baie se adaugă $\text{CaF}_2 \sim 20\%$ pentru scăderea punctului de topire la $950-980^\circ\text{C}$.

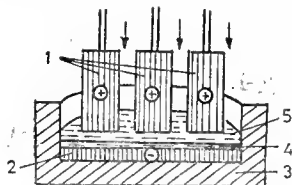


Fig. 2.13. Secțiune printr-o celulă de obținere electrolitică a aluminiului:

1 — anodi de cărbune; 2 — catod (vas de fier căptușit cu cărbune); 3 — căptușeală refractară; 4 — aluminiu topit; 5 — alumină dizolvată în criolită.

Reînnoirea periodică a anozilor este necesară, deoarece prin dezvoltarea de oxigen la temperatura ridicată a băii ei se consumă (ard), transformându-se în CO și CO_2 . Aluminiul metalic topit se adună pe fundul celulei de electroliză, de unde se evacuează și se toarnă în lingouri. Se obține un aluminiu brut cu $98-99,8\%$ Al. În țara noastră, aluminiul electrolitic se obține la Combinatul de la Slatina.

2.4. Purificarea metalelor

Pentru utilizarea practică, metalele trebuie să aibă un anumit grad de puritate. În acest scop metalele brute se supun la operații de afinare și rafinare.

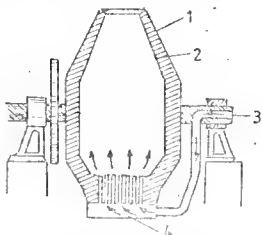
Metodele de afinare au rolul să furnizeze metale pure. De obicei ele fac parte integrantă din procesul de obținere al metalelor. Cele mai comune procedee de purificare a metalelor sînt pirometalurgice și anume: oxidarea și dezoxidarea, iar în cazul metalelor neferoase se folosește și cupelația, segregatia și licația.

Oxidarea pirometalurgică urmărește îndepărtarea impurităților cu potențiale de oxidare mai mari decît al metalului supus purificării, prin transformarea lor în oxizi. Oxidarea se realizează cu oxigenul din aer, cu jet de oxigen din butelii sau cu oxizi de fier (fier vechi, la temperaturi înalte. De exemplu:

— *pentru transformarea fontei în oțel*, reducerea conținutului de carbon, fosfor, sulf, siliciu în limitele admisibile, se folosește *convertizarea*. Acesta este un procedeu care înlătură unele impurități din masa metalică aflată în stare de efuziune, pe baza unor reacții exoterme de oxidare, cu ajutorul unor cuptoare basculante (convertizoare), în care se trimite un curent de aer sau oxigen, fără folosirea de combustibil (fig. 2.14). Pentru convertizarea fontelor neferoase se utilizează convertizoare căptușite cu materiale refractare silicioase (*procedeu acid Bessemer*), iar prelucrarea fontelor fosforease se execută în convertizoare căptușite cu dolomită (*procedeu bazic Thomas*). Instalațiile moderne utilizează convertizoare cu jet de oxigen avînd viteze supersonice, la o presiune de 10—15 atmosfere, în prezență de calcar, fluoruri de calciu și bauxită. Pentru transformarea fontei în oțel, oxidarea impurităților se realizează și cu ajutorul oxidului feros din fier vechi (*procedeu Siemens-Martin*);

Fig. 2.14. Secțiune printr-un convertizor folosit la transformarea fontei în oțel:

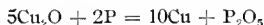
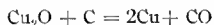
1 — vas de fontă în formă de pară; 2 — căptușeală refractară; 3 — axă prin care se suflă aer; 4 — cutie de aer.



— *convertizarea metalelor cuproase* ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$) în amestec cu nisip se efectuează într-un convertizor basculant, suflînd un curent de aer peste masa topită la 1000—1200°C, cînd se obține cupru brut cu 93—98% Cu (cupru de convertizor);

— *cupelația aurului și argintului*. Aliajele de plumb și zinc cu conținut de metale nobile se încălzesc pe o vatră (cupelă) confecționată din material refractar poros (marnă și cenușă de oase), la suprafața căreia se suflă un curent de aer fierbinte, ce imprimă masei metalice topite o mișcare circulară. Toate metalele de pe cupelă, în afară de aur și argint, se oxidează, o parte fiind antrenate de curentul de aer, o altă parte fiind adsorbite de pereții cupelei, pe cupelă rămînînd un aliaj de aur și argint pur.

Dezoxidarea pirometalurgică. Așa cum rezultă metalele prin procedeele pirometalurgice, ele conțin o cantitate de oxigen în soluție, totodată fiind impurificate cu proprii lor oxizi. Adăugînd substanțe mai averse decît metalul gazdă, oxidul metalic se reduce, iar noul oxid metalic format se ridică la suprafață în zgură, putînd fi îndepărtat. Pentru dezoxidarea oțelului se utilizează ferrosiliciul, pulbere de aluminiu etc., iar pentru dezoxidarea metalelor și aliajelor neferoase se folosesc dezoxidanți insolubili (C , CaC_2 , B_2O_3) sau dezoxidanți solubili (P , Li , Ca , Mg). De exemplu:



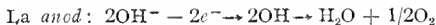
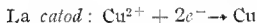
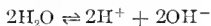
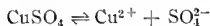
Licuația este un procedeu de purificare a plumbului brut prin încălzirea treptată, puțin superioară a plumbului topit ($340-360^\circ C$). Prin aceasta plumbul se topește, iar impuritățile, sub forma unui aliaj solid, se ridică la suprafața topiturii, putînd fi îndepărtat mecanic.

Segregația este un procedeu de cristalizare fracționată. Plumbul brut se topește la o temperatură înaltă, i se adaugă mici cantități de zinc (pulbere) și se lasă să se răcească treptat. Mai întîi se separă aliaje de zinc care au colectat metalele nobile, ce pot fi ușor îndepărtate, iar în ultimul rînd apar cristalele de plumb pur.

Metodele de rafinare furnizează metale de înaltă puritate, capabile să satisfacă exigențele tehnicii moderne din domeniul electronic și nuclear. Uneori pentru obținerea unor purități înalte este necesară repetarea de mai multe ori a unei metode sau parcurgerea succesivă a mai multor metode. Dintre metodele de rafinare, cele mai utilizate sînt: electroliza cu anod solubil, topirea zonală, disocierea termică, distilarea în vid și altele.

Rafinarea electrolitică constă din dizolvarea anodică a metalelor brute, trecerea lor în soluție și depunerea la catod sub formă de metal pur. Impuritățile cu potențiale de oxidare relativ mari (Mn , Fe , Co , Ni , Zn , Sn , Pb , Cr , Cd) trec în soluție, iar altele (Au , Ag , Pt , Sb , Bi) se depun sub formă de nămol, pe fundul celulei de electroliză.

— *Rafinarea cuprului brut* ($98-99\%$ Cu). Anozii de cupru brut se introduc în electrolizare de lemn sau beton căptușite cu tablă de plumb sau material plastic (fig. 2.15). Catozii sînt formați din foițe de cupru electrolitic, iar electrolitul conține $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ($120-180$ g/l) și H_2SO_4 ($150-220$ g/l). Pe baza reacțiilor:



se obține cupru electrolitic.

— *Rafinarea argintului* se efectuează asemănător, dar în soluții de $AgNO_3$ ($10-17$ g/l Ag), în prezența de HNO_3 1% și $NaNO_3$ 10% .

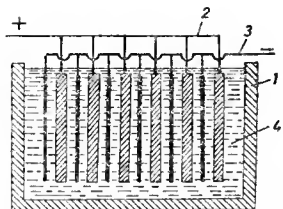


Fig. 2.15. Secțiune printr-o celulă de rafinare electrolitică a cuprului:

1 — electrolizor; 2 — anozii; 3 — catodi; 4 — electrolit.

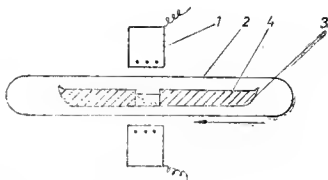


Fig. 2.16. Secțiune printr-o instalație de topire zonală:

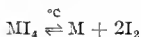
1 — cuptor electric; 2 — vas de sticlă; 3 — nacelă mobilă; 4 — metal supus rafinării.

— *Rafinarea aurului* se efectuează în electrolizoare de porțelan încălzite în exterior cu apă la 60–70°C. Electrolitul este format din clorură de aur (III) (50–60 g/l) și HCl (60–120 g/l).

Topirea zonală (extracție solid-lichid) constă din topirea unei zone dintr-o bară metalică situată într-o nacelă și deplasarea ei lentă de-a lungul metalului, astfel ca în permanență să coexiste, în contact, o fază solidă și una lichidă (fig. 2.16). Impuritățile se vor repartiza între faza lichidă și solidă, în funcție de valoarea coeficientului de repartitie $K = C_s/C_l$, unde C_s se referă la concentrația impurităților în faza solidă și C_l în faza lichidă. Când $K < 1$ impuritățile se vor acumula în faza lichidă, iar când $K > 1$ ele se vor acumula în faza solidă. Pe această cale se purifică Be, Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, Ti, Zr etc. sau compuși chimici cum sînt: GaCl_3 , InCl_3 , SnCl_4 etc.

Disocierea termică se utilizează în cazul combinațiilor chimice care prin încălzire se descompun în componente formînd faze distincte (solid-gaz sau lichid-gaz), iar prin scăderea temperaturii viteza de recombinație este mică. În acest caz, metalul se va afla în stare solidă sau lichidă, iar gazul (H_2 , O_2 , N_2 , X_2) va părăsi sistemul. De exemplu:

— *Disocierea termică a iodurilor volatile (procedul van Arkel și De Boer)* se aplică iodurilor de metale tranzitionale disociabile la temperaturi inferioare celor de topire a metalelor componente. De exemplu TiI_4 , ZrI_4 , HfI_4 , ThI_4 , disociază conform ecuației:



Rafinarea se efectuează într-un vas de sticlă Pyrex vidat, în care s-a introdus metalul de rafinat și iod (fig. 2.17). Încălzind la partea de jos cu un cuptor electric, se formează iodura metalică volatilă. Venind în contact cu filamentul de wolfram încălzit electric la 900–2000°C, iodura metalică disociază depunînd metalul pe filament, iar vaporii de iod vor reacționa cu o nouă cantitate de metal impur.

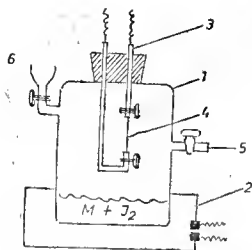
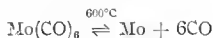
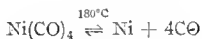


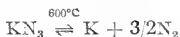
Fig. 2.17. Secțiune printr-o instalație de disociere termică a iodurilor metalice:

1 — vas de sticlă specială; 2 — cuptor electric;
3 — baie de metal; 4 — fir de wolfram; 5 — vid;
6 — alimentare.

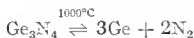
— Disocierea termică a metalcarbonililor se utilizează, de asemenea, cu succes la obținerea pulberilor metalice foarte active, de înaltă puritate. De exemplu:



— Disocierea termică a azidelor de tipul $\text{M}^{\text{II}}\text{N}_3$ și $\text{M}^{\text{II}}(\text{N}_3)_2$:



— Disocierea termică a azoturilor de tip $\text{M}_3^{\text{IV}}\text{N}_2$ și $\text{M}_3^{\text{IV}}\text{N}_4$, de exemplu:



Distilarea. Metalele cu puncte de fierbere relativ joase se purifică prin distilare în coloane asemănătoare cu cele întrebuințate în industria chimică, în vid sau în atmosferă de gaz inert. Pe această cale se rafinează industrial mercurul (357°C), zincul (907°C), metalele alcaline și alcalino-pămîntase.

3. Structura și proprietățile fizico-chimice ale metalelor

3.1. Structură

Una din proprietățile caracteristice ale metalelor este tendința lor de a forma rețele cristaline compacte (fig. 3.1).

Marea majoritate a metalelor adoptă una din următoarele două tipuri de rețele cristaline care se remarcă prin numere de coordinație mari (12):

- rețea cubică compactă întâlnită la metalele din grupele cobaltului, nichelului și cuprului;

- rețea hexagonal compactă întâlnită la metalele din grupele scandiului, titanului, manganului, zincului și analogii fierului.

Mai rar, ele adoptă rețea cubică centrată intern, cu număr de coordinație opt. Printre acestea se află metalele alcaline și cele din grupele vanadiului și cromului (tabelul 3.1).

Un număr redus de metale prezintă rețele cu simetrie mai redusă:

- ortorombică: Ga, In;

- tetragonală: Sn-alb;

- romboedrică: Sb, Bi, Hg.

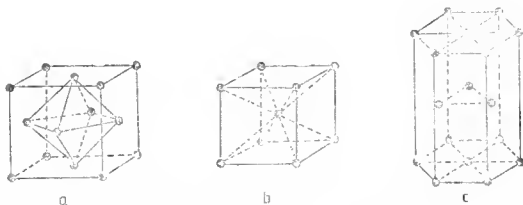





Fig. 3.1. Principalele tipuri de rețele cristaline în care cristalizează metalele:
a — rețea cubică cu fețe centrate; *b* — rețea cubică centrată; *c* — rețea hexagonal-compactă.

STRUCTURA METALELOR

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

 cubică
 cubică centrată
 cubică compactă
 (cu fețe centrate)

 tetragonală
 rombică
 cubică
 (tip diamant)

 hexagonală
 compactă
 romboedrică
 monoclinică

Unele metale, cum sînt cele din grupele scandiului, titanului, cromului, din triada fierului, manganul, plutoniul, și altele, prezintă mai multe modificări polimorfe.

3.2. Proprietăți optice

Metalele se caracterizează prin proprietăți optice cu totul deosebite: culoare, opacitate, luciu metalic.

Culoarea. Deoarece în stare compactă (blocuri, plăci, fire), majoritatea metalelor reflectă aproape în întregime toate radiațiile din domeniul vizibil, ele sînt alb-argintii sau alb-cenușii. Singurele metale intens colorate sînt cuprul (roșu-arămin) și aurul (galben-auriu), care au proprietatea de a prezenta o absorbție selectivă. Cuprul absoarbe lumina verde, iar aurul lumina albastră, mai puternic decît celelalte radiații, apărînd colorate în culoarea complementară a radiației absorbite. Unele metale cum sînt galiul, taliul și plumbul, în tăietură proaspătă prezintă nuanțe albastrii, cesiul auriu, iar bismutul roz. În stare pulverulentă majoritatea metalelor au culoare cenușiu-închisă sau neagră, cu excepția magneziului și aluminului care-și păstrează culoarea alb-argintie, precum și a aurului și cuprului a căror pulberi au culoarea galben-aurie respectiv roșietică-neagră.

În stare gazoasă, vaporii metalelor alcaline, în urma excitării electronilor de valență cu radiații din domeniul vizibil, apar colorați în purpurii (sodiul), verde-albastrii (potasiul) și albastru-verzii (rubidiul și cesiul). Aceleași culori le au și soluțiile lor coloidale rezultate prin pulverizarea electrică a metalelor în eter etilic. În soluții disperse, culori caracteristice prezintă și alte metale. De exemplu, aurul, în funcție de dimensiunile particulelor, are culoare: roșu-purpurie, albastru-violetă sau brun-neagră. De asemenea, metalele alcaline formează în amoniac lichid soluții colorate în albastru intens pînă la arămiu, în funcție de concentrația metalului.

Opacitatea. Deoarece nu permit trecerea luminii nici chiar prin foițe subțiri, metalele sînt practic complet opace. Fenomenul se datorește structurii metalice caracteristice, care permite electronilor valențiali de pe nivelele benzilor de energie să absoarbă toată energia luminoasă și să o transforme în energie calorică.

Luciul metalic. O consecință a opacității totale a metalelor este și luciul metalic, atribuit proprietății acestora, cînd se află în stare compactă cu suprafața netedă și neoxidată, de a reflecta puternic lumina. Spre deosebire de metalele puternic electropozitive (alcaline, alcalino-pămîntoase) și altele, care prezintă luciu metalic numai în tăietură proaspătă, aurul, platina, argintul, nichelul, cromul, staniul, magneziul și aluminul au luciu metalic caracteristic conservabil în timp, aluminul și magneziul chiar și sub formă de pulberi.

3.3. Proprietăți mecanice

Elementele metalice se caracterizează printre altele și prin proprietăți mecanice, cum sînt duritatea și capacitatea de prelucrare sub presiune, reflectată de plasticitate, maleabilitate, ductilitate și tenacitate.

Duritatea este proprietatea care exprimă rezistența opusă de suprafața unui material unei forțe mecanice externe, cum ar fi zgîrierea sau pătrunderea unui penetrator de oțel sau diamant, sub acțiunea unei sarcini prescrise.

Pentru determinarea durității, în practică se folosesc fie metoda mineralogică pentru care s-a adoptat *scara Mohs*, fie metode mecanice cum sînt: metoda cu penetrator (Brinell, Rockwell, Vickers), a balansării, a reculului clasic, prin zgîriere etc.

Metoda mineralogică constă din zgîrierea comparativă a materialului de analizat cu ajutorul a zece minerale etalon, care alcătuiesc scara Mohs (1—10), în care fiecare mineral zgîrie cu vârful său ascuțit pe cele precedente:

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1. Talcul : $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ | 6. Ortoclasul : $K[AlSi_3O_8]$ |
| 2. Gipsul : $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 7. Cuarțul : SiO_2 |
| 3. Calcita : $CaCO_3$ | 8. Topazul : $[Al_2SiO_4](F,OH)$ |
| 4. Fluorina : CaF_2 | 9. Corindonul : $\alpha-Al_2O_3$ |
| 5. Apatita : $Ca_5[PO_4]_3F$ | 10. Diamantul : C |

Scara Mohs se folosește curent și pentru evaluarea durității elementelor chimice. Urmărind variația durității cu numărul atomic al elementelor, se constată că în grupele principale valcarea ei scade de sus în jos, iar în perioade crește cu numărul atomic Z , pînă la elementele din grupa VIIIB, apoi scade în grupele IB și IIB (fig. 3.2).

Dintre metale, cele mai dure sînt: reniul (7,4) și osmiul (7,0), urmate de beriliu (6,7), iridiu (6,5) ș.a. Metalul cu duritatea cea mai mică este cesiul (0,2), după care se înscriu: rubidiul (0,3), sodiul (0,4), potasiul (0,5), litiul (0,5) ș.a. În chimie, mai ales în cea anorganică, duritatea materialelor se evaluează, în mod curent, cu ajutorul scării Mohs.

Metodele mecanice se aplică mai ales metalelor și aliajelor lor, precum și unor compuși interstițiali (boruri, carburi, siliciuri etc.) cu durități mari. Dintre acestea, cea mai utilizată este metoda Brinell cu penetrator. Ea determină rezistența opusă de suprafața unui material de încercat, la pătrunderea unei bile de oțel de diametru cunoscut, sub acțiunea unei sarcini prescrise, prin măsurarea urmei lăsate.

Plasticitatea se referă la proprietatea materialelor de a fi prelucrate sub acțiunea unor forțe exterioare, fără a fisura sau a se sfărîma, păstrîndu-și formația și după încetarea acțiunii acestora. Dintre metale, cel mai plastic este aurul, după care urmează: argintul, platina, magneziul, alumiul, plumbul, staniul ș.a. O serie de metale casante cum sînt: titanul, cromul, zincul tehnic, germaniul, stibiul, osmiul, iridiul și uraniul impur nu pot fi prelucrate sub presiune.

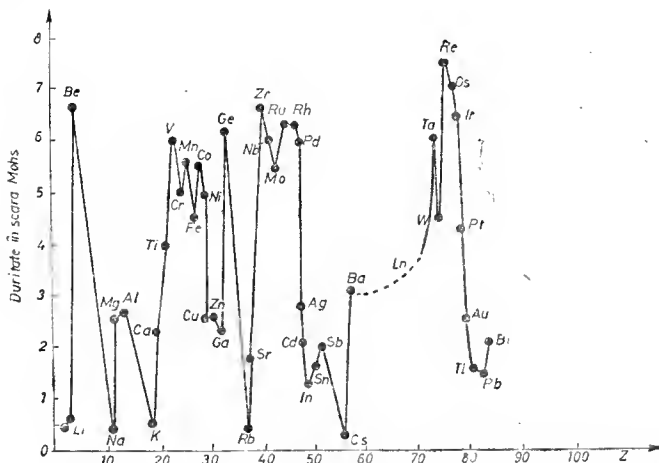


Fig. 3.2. Variația durității metalelor în scara Mohs cu numărul atomic Z .

Maleabilitatea este proprietatea metalelor și aliajelor de a fi prelucrate în foi subțiri, prin laminare. Dintre metale cel mai laminabil este aurul. Din el se pot obține foițe groase de $0,08\mu$. După el urmează: argintul ($0,1\mu$), aluminiul ($0,6\mu$), platina ($2,5\mu$), cuprul ($2,6\mu$) ș.a. Galiul și beriliul nu sînt laminabile.

Ductilitatea se referă la proprietatea unor corpuri, mai ales metale, de a fi trase în fire prin procesul de trefilare.

Cel mai ductil metal este aurul. Astfel, dintr-un gram de aur se poate trage un fir lung de 2 km. Urmează argintul, platina, nichelul, tantalul ș.a. Beriliul, iridiul, plumbul, taliul și titanul nu se pot trage în fire, iar staniul este foarte greu trefilabil.

Tenacitatea exprimă rezistența la rupere a unui fir metalic cu o anumită secțiune, sub acțiunea unei forțe de tracțiune, și se exprimă în kg/mm^2 . Cel mai tenace fir metalic este cel de wolfram, după care urmează: molibdenul, tantalul, zirconiu, niobiul, titanul ș.a. Cea mai mică rezistență la rupere prezintă metalele care nu se pot trage în fire.

3.4. Proprietăți fizice periodice

Spre deosebire de proprietățile fizice structurale, determinate de nuclele atomice, cum sînt masa atomică, numărul atomic Z și spectrele de raze X , care în sistemul periodic al elementelor variază continuu, proprietățile

fizice determinate de învelișurile atomice ale atomilor variază periodic. Printre acestea se numără : volumele și razele atomice, densitatea, punctele de topire și de fierbere, conductibilitățile electrice și termice și altele.

Volumele și razele atomice ale elementelor din grupele principale și secundare ale sistemului periodic cresc cu numărul atomic respectiv cu masele atomice de sus în jos, iar în perioade scad de la stînga și de la dreapta spre grupa VIII B. În figura 3.3 se prezintă variația periodică a volumelor atomice cu numărul atomic Z .

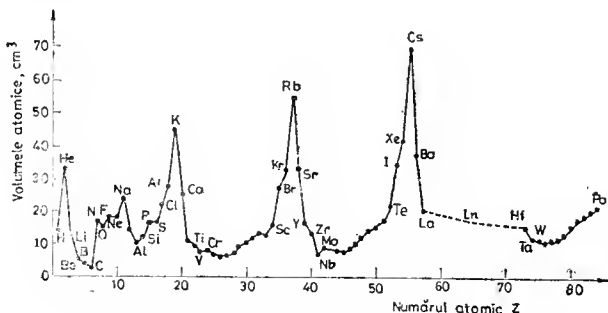


Fig. 3.3. Variația periodică a volumelor atomice cu numărul atomic Z .

Cele mai mari valori le au metalele alcaline, urmate de alcalino-pămîntoase, iar cele mai mici valori se întîlnesc la metalele de tip p , d și f .

Razele ionice diferă de razele atomice, datorită faptului că prin pierderea sau adaosul de electroni la nivelele exterioare se produce o creștere sau scădere a volumului ionic. Practic, razele cationilor au valori inferioare celor atomice, pe cînd valorile razelor anionilor au valori superioare. Sensul în care variază razele ionilor metalici aflați în starea de oxidare corespunzătoare cu numărul grupei din care fac parte, în funcție de numărul atomic Z , este analog cu sensul în care variază razele atomice (fig. 3.4).

În cazul lantanoidelor, razele ionice și cele atomice variază invers, respectiv scad odată cu creșterea numărului atomic Z , fenomenul fiind cunoscut sub denumirea de *contractia lantanoidelor*. O comportare asemănătoare se întîlnește și în seria actinoidelor și ea se datorește atragerii mai intense a electronilor distinctivi situați într-un orbital profund ($n - 2$), precum și ecranării electronilor f de către învelișul electronic exterior.

Densitatea este mărimea care se referă la raportul dintre masa și volumul unei substanțe și se exprimă în sistemul CGS în g/cm^3 .

Comparativ cu nemetalele, la care densitatea variază în limite mici, la metale, ea variază în limite relativ mari, de la 0,53 pentru litiu, cel mai ușor metal, la 22,6 pentru osmiu, cel mai greu metal.

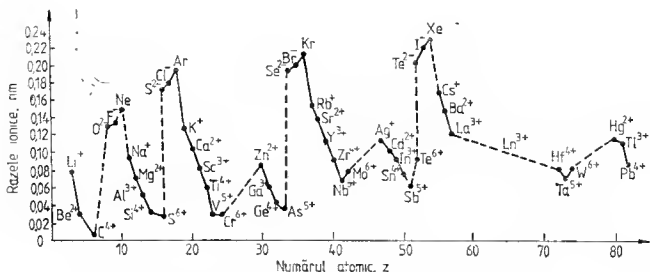


Fig. 3.4. Variația periodică a razelor ionice cu numărul atomic Z .

Din variația densității elementelor în funcție de numărul atomic Z , se constată: că metalele, mai ales cele grele, prezintă densități mai mari decât toate celelalte elemente, că densitățile lor cresc în grupe cu n , în cazul metalelor tranziționale d creșterea fiind mult mai mare decât pentru metalele de tip s și p , iar în perioade, densitățile cresc cu Z până la metalele din grupa VIII B și apoi scad până la capătul perioadelor (fig. 3.5).

Variația densităților la metale și valoarea lor relativ mare se datorează în principal, împachetării compacte a atomilor în rețelele metalice. După densitățile lor, metalele se clasifică în: *metale ușoare*, cu densitatea mai mică decât 5 și *metale grele*, cu densitatea mai mare decât 5.

Temperatura de topire și de fierbere. Din examinarea punctelor de topire ale metalelor se constată că ele sînt mai ridicate decât ale nemetalelor, că metalele din blocul s și p sînt mult mai ușor fuzibile decât metalele tranziționale, cu excepția mercurului ($-38,48^\circ\text{C}$), singurul metal lichid în mediul ambiant, iar de-a lungul perioadelor, punctele de topire cresc cu Z până la elementele din grupa VI B, după care scad, mai mult sau mai puțin regulat. Spre deosebire de metalele tranziționale d , la care punctele de topire cresc în grupă cu n , la metalele de tip s și p se observă o variație inversă (fig. 3.6). Aceste comportări sînt atribuite numărului diferit de electroni cu care aceste elemente participă la formarea legăturilor metalice în rețeaua cristalină. Dintre metale, cele mai ușor fuzibile sînt: Hg ($-38,40^\circ$), Cs ($28,5^\circ$), Ga ($29,8^\circ$), Rb ($38,7^\circ$) ș.a., iar cele mai refractare: W (3410°), Re (3150°), Os (3000°) ș.a.

Temperaturile de fierbere, prezintă, în general, aceleași tendințe ca și punctele de topire. Pentru toate metalele, punctele de fierbere sînt mult mai ridicate decât cele de topire (fig. 3.7), fapt care indică o diferență mult mai mare din punct de vedere anorganic, între starea lichidă și cea de vapori, comparativ cu cea dintre stările lichidă și solidă.

Cele mai mari valori ale punctelor de fierbere se înregistrează la metalele tranziționale din grupele IV B—VI B, fapt care indică o coeziune mai puternică între atomii metalici din rețelele cristaline comparativ cu metalele de tip s și p .

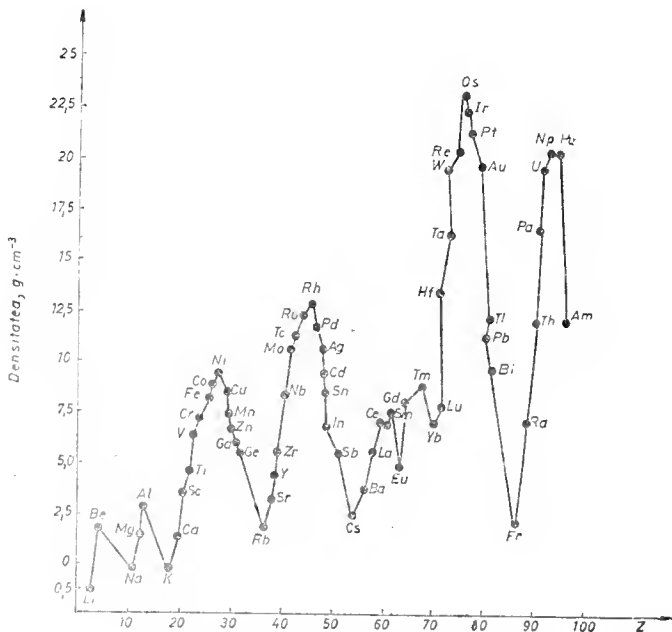


Fig. 3.5. Variația densității metalelor cu numărul atomic Z .

Dintre metale, cele mai înalte temperaturi de fierbere prezintă: W (5930°), Re (5500°), Os (5500°) ș.a., iar cele mai joase temperaturi de fierbere se întâlnesc la: Hg (357°), Cs (690°), Rb (713°), Cd (768°), K (776°) ș.a.

Conductibilitatea termică mare a metalelor se datorește, în ultimă instanță, mobilității electronilor din stratul de valență, deși ei nu contribuie la căldura specifică a metalelor. Fenomenul de transmitere a căldurii în masa metalelor are loc în felul următor: încălzind o bară de metal la un capăt, electronii din banda de energie a rețelei metalice care se ciocnesc cu un atom „cald” își măresc energia cinetică. În mișcarea lor, ei transmit imediat excesul de energie astfel dobândit, unor atomi „reci”. În felul acesta, electronii joacă un rol important în transferul energiei cinetice de la un atom la altul. Spre deosebire de electroni care tans-

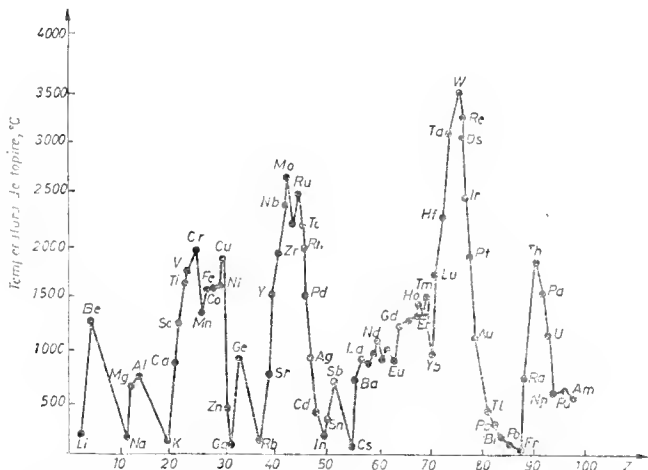


Fig. 3.6. Variația temperaturii de topire a metalelor în funcție de numărul atomic Z .

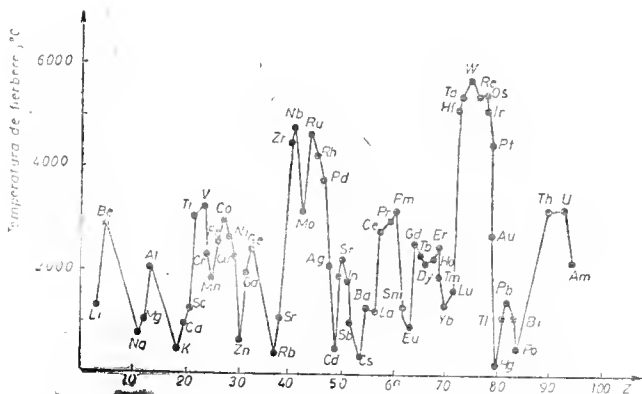


Fig. 3.7. Variația temperaturii de fierbere a metalelor în funcție de numărul atomic Z .

formă imediat energia cinetică dobândită, atomii o păstrează un timp indefinit de mare.

Conductibilitățile termice se exprimă în $\text{cal. cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Luînd ca etalon $\text{Ag} = 1$, dintre metale, cea mai bună conductibilitate termică o au: argintul (1,0), cuprul (0,94), aurul (0,75), aluminiul (0,55), ș.a., iar cele mai mici valori se înregistrează la: Mn (0,011), bismut (0,017) și stibiu (0,045) (fig. 3.8).

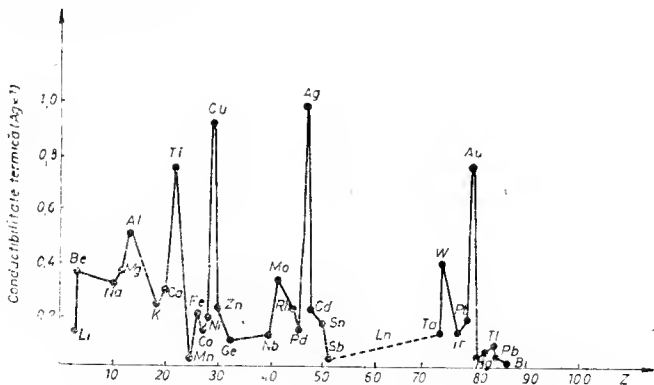


Fig. 3.8. Variația conductibilității termice a metalelor cu numărul atomic Z .

Conductibilitatea electrică este cea mai importantă proprietate a metalelor, care, în general, prezintă valori foarte mari. Spre deosebire de electroliți, la care curentul electric este un transportor de ioni care migrează spre electrozi, fenomenul crescînd cu temperatura, mecanismul conductibilității electrice la metale se deosebește esențial: transportul curentului electric prin metale are loc fără migrare de materie, prin intermediul electronilor. Fenomenul scade cu creșterea temperaturii, iar valoarea lui este incomparabil mai mare decît a electroliților (cu circa 10^6). Aceste comportări atestă faptul că proprietatea metalelor de a conduce curentul electric este incompatibilă cu existența de legături ionice sau covalente tipice substanțelor chimice, ea datorîndu-se benzilor de conducție a metalelor, în care electronii transmit electricitatea fără transfer de substanță și schimbări chimice. Depinzînd de concentrația electronilor liberi din benzile de conducție, această proprietate diferă de la metal la metal. Luînd mercurul ca etalon ($\text{Hg} = 1$), s-au determinat conductibilitățile celorlalte metale. Așa cum se observă din figura 3.9, cea mai mare conductibilitate electrică o prezintă argintul (63,9), urmat de cupru (55,6), aur (38,5), aluminiu (37,7) ș.a., iar cele mai mici conductibilități se înregistrează la bismut (0,9), mercur (1,0), bariu (1,5) ș.a.

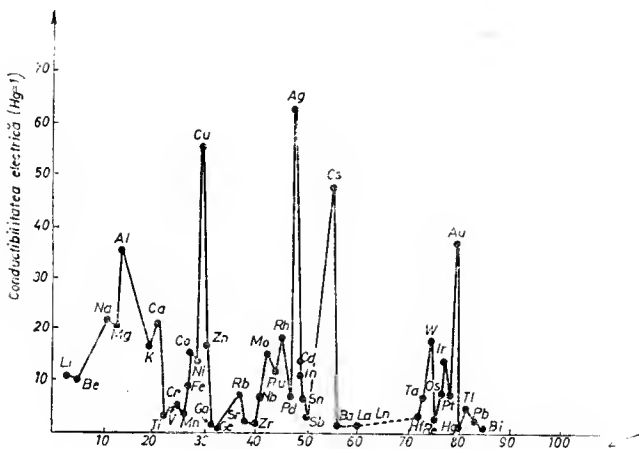


Fig. 3.9. Variația conductibilității electrice a metalelor cu numărul atomic Z .

Wiedemann și Franz au stabilit experimental că raportul dintre conductibilitatea termică (K) și conductibilitatea electrică (γ) are aproximativ aceeași valoare pentru toate metalele la temperatură constantă (legea Wiedemann—Frauz) :

$$K/\gamma = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

Această comportare indică faptul că ambele conductibilități au aceeași origine.

Supraconductibilitatea. Starea atinsă de unele metale, aliaje, compuși intermetalici și semiconductori care se manifestă prin dispariția bruscă a rezistivității electrice atunci când sînt răcite la o temperatură suficient de joasă, s-a definit ca *supraconductibilitate*. Temperatura sub care un anumit material trece de la starea de rezistivitate electrică normală la cea supraconductoare se numește *temperatură critică* (T_c).

Supraconductibilitatea poate fi distrusă de un câmp magnetic de o anumită intensitate, numit *câmp magnetic critic* (H_c), precum și de un curent electric ce trece printr-un fir supraconductor, dacă intensitatea acestuia depășește o anumită valoare critică.

Introdus într-un câmp magnetic slab, un supraconductor prezintă diamagnetism perfect, cu inducție magnetică zero ($B = 0$).

Pe baza teoriei cuantice a lui Bardeen—Cooper—Schrieffer (teoria BCS), se consideră că supraconductibilitatea este o stare ordonată a electronilor

Tabelul 3.2.

Substanțe supraconductoare.

Substanța	Tempe- ratură critică, K	Substanța	Tempe- ratură critică, K	Substanța	Tempe- ratură critică, K
CuB	1,4	VN	8,2	Nb ₃ Au	11,5
NbB ₂	6,0	NbN	16,0	V ₃ Ga	16,5
MoB ₂	4,4	TiN	4,8	Ti ₂ Co	3,4
WC	2,5	MoN	12,0	La ₃ In	10,4
Mo ₂ C	2,7	Re ₃ N	4,5	InSb	1,0
Mo ₂ C	9,2	Mo ₃ P	7,0	MoTe	14,0
V ₃ Si	17,1	Ta ₂ S ₂	0,7	Pb ₂ Au	7,0
CoSi ₂	1,2	Nb ₃ Sn	18,5	Nb	9,2
WSi ₂	1,2	Nb ₃ Al	17,5	Tc	7,7

tor. O serie de metale cum sînt cele alcaline (excepție cesiul sub presiune), metalele feromagnetice și lantanoidale, cu excepția lantanului, nu prezintă supraconductibilitate. În tabelul 3.2 se dau exemple de substanțe cu proprietăți supraconductoare.

Magneți supraconductori. Recent s-au elaborat magneți supraconductori, materiale capabile să genereze cîmpuri magnetice de foarte mare intensitate (5–10 T), deosebit de omogene și cu înaltă stabilitate. Printre aceste materiale se numără aliajele supraconductoare de Nb–Zr și de Nb₃Sn, V₃Ga etc. Deși materialele supraconductoare din clasa compuşilor intermetalici au performanțe electrice și termice mai bune, deoarece sînt fragile ca sticla, se preferă aliajele supraconductoare care au caracteristici mecanice mai bune, în special ductilitate și rezistență mecanică foarte mare.

Supraconductori la temperaturi înalte. Cu toate că natura se opune obținerii de combinații cu temperatură critică ridicată, în general acestea fiind nestabile, problema cardinală a științei contemporane rămîne aceea de obținere a unor supraconductori la temperatura camerei (300 K). În prezent, sînt speranțe să se realizeze supraconductori la temperaturi de 20–30 K. În ianuarie 1988 s-a obținut deja un oxid mixt de lantan-stronțiu—niobiu, care ar fi un supraconductor la –18°C. Pe această cale se speră să se revoluționeze o serie de domenii tehnice, în primul rînd transportul energiei electrice fără pierderi prin efect Joule-Lenz.

Emisiunea fotoelectrică. Electronii din metale deși au o energie destul de mare, la temperatura obișnuită nu pot părăsi metalul decît dacă li se dă o energie suplimentară din exterior pe diferite căi:

- prin încălzire puternică la circa 2000°C (emisiune termoionică);
- prin iluminare puternică a unei suprafețe metalice cu lumină vizibilă sau invizibilă (emisiune fotoelectrică);
- datorită prezenței unui cîmp electric la suprafața metalului (emisiune prin cîmp, la rece);
- prin bombardament cu electroni primari (emisiune electronică secundară);

— prin bombardarea metalului cu diferite particule (atomi, ioni pozitivi), (*emisiune electronică*);

Energia suplimentară pentru ca electronii să poată părăsi suprafața unui metal se numește *lucrul de ieșire* ($e\varphi$), unde e este sarcina electronului, iar φ —o barieră de potențial pe care trebuie să o treacă electronul și se exprimă în eV.

Dispozitivele care funcționează pe baza fenomenului fotoelectric, denumite *celule fotoelectrice*, au în structura lor un *fotocatod*, care, la interacțiunea cu un fascicul de lumină, transformă energia luminoasă în energie electrică.

Curentul rezultat (I_f), exprimat în A/lm, este proporțional cu fluxul luminos de lumină albă (Φ) și constanta de sensibilitate integrală (K) a celulei fotoelectrice:

$$I_f = K\Phi$$

Lungimea de undă de la care începe să aibă loc efectul fotoelectric se numește „de prag”.

Emisiunea fotoelectrică se produce cu ușurință la catodii constituiți din pelicule metalice foarte subțiri și depinde de structura și de proprietățile fotoelectrice ale acestora.

După natura peliculelor sensibile la lumină, deosebim fotocatozi alcătuiți din metale pure (zincul și metalele alcaline), din metale acoperite cu pelicule adsorbite (cesiu sau bariu pe wolfram), metale cu strat intermediar ($|\text{Ag}|-\text{Cs}_2\text{O}$, Ag, Cs), metale aliate (Sb—Cs; Sb—K—Na) sau din metale cu strat intermediar combinate cu metale aliate.

Fotocatozii din metale pure (tabelul 3.3) au fost primii fotocatozi utilizați practic. La început s-a folosit zincul, apoi metalele alcaline. Acestea se aplică sub formă de pelicule foarte subțiri și sînt constituite din unul sau cîteva straturi atomice, pe suporturi de sare gemă, acetat de celuloză, cuarț, fluorină, argint, cupru sau foi de mică. Asemenea straturi se obțin prin evaporare, pulverizare sau distilare.

Tabelul 3.3

Caracteristicile unor pelicule subțiri de metale pure.

Foto catodul	Lungimea de undă de prag, $\lambda_0, \text{m}\mu$	Lucrul de ieșire, $e\varphi, \text{eV}$	Foto catodul	Lungimea de undă de prag, $\lambda_0, \text{m}\mu$	$e\varphi, \text{eV}$
Li	510—540	2,2—2,28	Cd	305—330	4,05—3,75
Na	583—600	2,1—2,05	Al	298—439	4,14—2,81
K	612—710	2,01—1,74	Ga	291—300	4,20—4,12
Rb	810	1,52	Tl	335—360	3,68—3,63
Cs	630—900	1,96—1,37	Ti	313	3,95
Cu	266—303	4,63—4,07	Sb	307	4,02
Ag	258—268	4,78—4,61	Bi	278—330	4,44—3,74
Au	252—260	4,90—4,74	Cr	330	3,74
Se	374—390	3,17—3,30	Mo	253—297	4,33—4,15
Mg	330—450	3,74—2,74	W	230—273	5,36—4,52
Ca	385—510	3,20—2,42	Fe	259—315	4,77—3,92
Sr	550	2,24	Ni	246—335	5,01—3,68
Ba	540—650	2,28—1,90	Rh	251	4,92
Zn	302—346	4,08—3,57	Pt	185—280	6,67—4,40

Fotocatozii din metale acoperite cu pelicule adsorbite sînt moderni și constau din combinații formate dintre metale și nemetale, ori numai dintre diferite metale. Se cunosc două categorii de fotocatozi:

- atomi electropozitivi de cesiu sau bariu adsorbiți pe suport de wolfram;
- atomi electronegativi, cum este oxigenul, adsorbiți pe suport de wolfram.

Fotocatozii cu strat intermediar se obțin prin separarea peliculelor de metale alcaline de suportii metalici sau de peretele transparent al celulei, printr-un strat intermediar în compunerea căruia intră oxigenul sau sulful. De exemplu, celula $[Ag]-Cs_2O$, Ag, Cs constă dintr-o peliculă de oxid de cesiu cu atomi de argint și de cesiu adsorbiți.

Fcartere mult s-a răspîndit catodul format din argint-oxid de rubidiu ($Ag-O-Rb$), care, deși are o sensibilitate integrală mică, este constantă în tot domeniul vizibil.

Fotocatozii aliați se obțin prin alierea unui metal alcalin cu un metal mai puțin conductiv: stibiul, bismutul sau plumbul. Cel mai cunoscut fotocatod aliat este cel de $Sb-Cs$, cu sensibilitate maximă la radiațiile violete, de $40-100 \mu A/lm$.

În ultimul timp s-au construit fotocatozi aliați cu mai multe metale alcaline cum sînt:

- $Sb-K-Na$ cu sensibilitate $50 \mu A/lm$;
- $Sb-K-Na-Cs$ cu sensibilitate $180 \mu A/lm$.

Fotocatozii combinați constau din cele două tipuri: cu strat intermediar și cei aliați montați separat în aceeași celulă sau suprapuși.

O aplicație practică deosebit de valoroasă a fotocatozilor o găsim în celulele cu efect fotoelectric exterior.

Celulele fotoelectrice cu efect fotoelectric exterior constau dintr-un balon de sticlă și doi electrozi: un anod și un fotocatod constituit din oxid de cesiu, stibiu-cesiu sau oxid de potasiu (fig. 3.10). Ele pot fi cu vîp

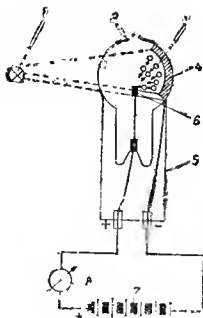


Fig. 3.10. Schema unei celule fotoelectrice cilindrice;

- 1 — sursă de lumină; 2 — balon de sticlă;
- 3 — electroni; 4 — fotocatod; 5 — soclu;
- 6 — anod; 7 — baterie; 8 — instrument de măsură.

(10^{-8} mm Hg) sau cu gaz (argon), la o presiune scăzută (tab. 3.4). O proprietate importantă a celulelor cu vid este lipsa aprcape totală a inerției; cînd ajung la curentul de saturație sînt insensibile la mărirea tensiunii de lucru, fotocatodul celulei nu este distrus nici la tensiuni mari, iar efectul de obosire este mai puțin important decît la cele cu gaz.

Tabelul 3.4

Celule fotoelectrice cu vid sau gaz.

Constanță fotosensibilă	Celulă cu vid sau gaz	Tensiunea de utilizare, V	Sensibilitatea minimă, Å/m
Oxid de cesiu	Vid	240	20
	Gaz	240	15
Oxid de potasiu	Vid	300	5-10
	Gaz	80-100	15-30
Sfîbiu de cesiu	Vid	300	80

Celulele cu gaz deși sînt mai sensibile decît cele cu vid, prin mărirea tensiunii de lucru se ajunge pînă la producerea unei descărcări în vid, iar efectul de obosire este mai important. Se cunosc și celule cu efect fotoelectric interior (fotoconductive sau fotorezistente) și celule fotovoltaice, care folosesc cristale semiconductoare (v. cristale semiconductoare).

3.5. Proprietăți chimice

În general, proprietățile chimice fundamentale ale elementelor sînt starea de oxidare și potențialul de oxidare.

Starea de oxidare a unui element într-un compus chimic este sarcina formală atribuită acestuia, presupunînd că în stare liberă el prezintă starea de oxidare zero, că starea de oxidare a oxigenului este 2- (excepție peroxizii și superoxizii), iar a hidrogenului 1+ (excepție hidrurile).

Starea de oxidare maximă pe care o prezintă metalele în combinațiile lor este dată de numărul grupei din care face parte elementul (excepție metalele din grupa IB). Spre deosebire de metalele de tip s, care posedă o singură stare de oxidare, corespunzătoare cu numărul grupei, fiind vorba de o stare de oxidare de grupă, celelalte metale pot avea mai multe stări de oxidare. Pe cînd la metalele de tip p stările de oxidare pe care le manifestă diferă între ele prin două unități, la metalele tranzitionale d stările de oxidare diferă între ele printr-o unitate.

La elementele de tip p, starea de oxidare inferioară este cu atît mai stabilă cu cît crește valoarea lui *n*. De exemplu în grupa IIIA, deși starea de oxidare caracteristică și cea mai stabilă este (III), ultimul element, talul, are cea mai mare stabilitate în starea de oxidare (I) care este dominantă în chimia lui. La fel în grupa IVA, pe cînd derivații cei mai stabili ai germaniului și staniului se află în starea de oxidare maximă (IV), la plumb cei mai stabili compuși corespund stării de oxidare (II) ș.a.

La metalele tranzitionale d se constată o variație inversă, în sensul că stabilitatea stării de oxidare superioare crește în grupă cu *n*, în timp ce stările de oxidare inferioare devin mai puțin importante. De exemplu, dacă starea de oxidare (III) este cea mai stabilă, ea nu este caracteristică pentru molibden și wolfram. În schimb, starea de oxidare (VI) este carac-

teristică pentru molibdeu și wolfram. La fel, în grupa VIIB, pentru fier stările de oxidare caracteristice sînt (II) și (III); în timp ce pentru osmiu acestea sînt (IV), (VI) și (VIII) ș.a.

În general, stările de oxidare supericare ale metalelor se realizează în combinații de tipul fluorurilor și oxizilor, respectiv cu elementele care au cel mai pronunțat caracter electronegativ. Astfel, dintre metale, ruteniul și osmiul sînt singurele elemente cu posibilități de a forma compuși în starea de oxidare (VIII), în tetraoxizii RuO_4 și OsO_4 . La osmiu se mai cunosc OsF_8 și OsS_4 .

Potențial de electrod. Introducînd un metal într-o soluție de electrolit ce conține ioni ai săi, la suprafața de contact metal-soluție se creează un strat dublu de sarcini electrice opuse, căruia îi corespunde o diferență de potențial numit *potențial de electrod*. Între ionii din soluție și cei din metal se stabilește un echilibru dinamic caracterizat printr-un potențial electrochimic ce depinde de: presiunea de dizolvare electrolitică (P) a metalului, adică de capacitatea lui de a trimite ioni în soluție, și de presiunea osmotică (p) a soluției, adică tendința depunerii pe metal a ionilor din soluție, opusă primului proces.

În cazul metalelor care prezintă o capacitate mai pronunțată de a trece în soluție ($P > p$), cum este zincul, se încarcă negativ (fig. 3.11), iar metalele a căror ioni au tendință redusă de a trece în soluție ($P < p$), cum este cuprul, se încarcă pozitiv.

Valoarea potențialului de electrod (E) al unui metal este dată de relația lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

în care: E_0 este potențialul de electrod standard; R — constanta gazelor; T — temperatura de lucru; n — numărul sarcinilor electrice; F — constanta lui Faraday; C — concentrația soluției în mol/l.

Decarece experimental nu se pot determina potențialele absolute ale metalelor, se procedează la măsurarea diferenței de potențial în raport cu un electrod de comparație standard (fig. 3.12). Un astfel de sistem format dintr-un metal cufundat în soluția unui electrolit ce conține ioni ai săi cum sînt: $Cu|CuSO_4$; $Zn|ZnSO_4$; $Ag|AgNO_3$ etc. se numește *electrod reversibil în raport cu cationul*. Se cunosc și *electrozi reversibili în raport cu anionul*, cînd metalul este cufundat într-o sare a sa insolubilă, în contact cu soluția unei sări avînd anionul comun cu prima, de exemplu: $Ag|AgCl|KCl$ sau $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$, precum și electrozi de *oxido-reducere* formați dintr-un metal nobil (Pt, Au) cufundat într-o soluție ce conține un sistem oxido-reducător, ca de exemplu: $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$ sau $Pt|Ce^{3+}/Ce^{4+}$. De obicei drept electrod de referință se folosește electrodul de hidrogen, tot un electrod de tipul întâi, al cărui potențial se consideră, prin convenție, egal cu zero. Electrodul de hidrogen se compune dintr-o placă de platină platinată (Pt acoperită electrolitic cu Pt spongică), cufundată într-o soluție normală de ioni de hidrogen, prin care trece un curent de hidrogen molecular curat, venind în contact permanent cu metalul. Hidrogenul se absoarbe în platina spongică, sub formă de atomi liberi de hidrogen, ce se

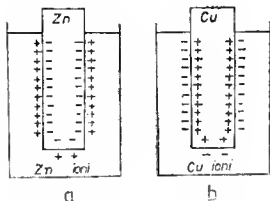


Fig. 3.11. Formarea stratului dublu în cazul metalelor care se înarcă negativ (a) sau pozitiv (b).

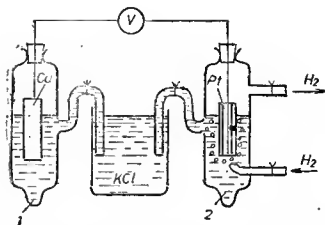
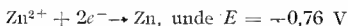


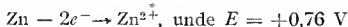
Fig. 3.12. Pila cu electrod de hidrogen, utilizată la determinarea potențialelor de electrod standard, compusă din:
1 — electrod de tipul I (metal enfundat în soluția ionilor săi) și 2 — electrod de hidrogen.

comportă întocmai ca și când hidrogenul s-ar afla în stare metalică, avînd tendința de a trimite ioni de H^+ în soluție: $Pt(H_2, p = 1 \text{ at})/H_3O^+, a = 1$.

Cu ajutorul valorilor potențialelor de electrod standard ($E_{H^+}^0$), s-a construit seria tensiunilor în scara de hidrogen (tabelul 3.5). *Potențialul de electrod standard* (normal) se definește ca potențialul unui metal la $25^\circ C$, aflat într-o soluție a ionilor de concentrație 1 n, în raport cu electrodul standard de hidrogen $E_{H^+} = 0,0$ atunci cînd activitatea ionilor de hidrogen din soluție este egală cu unitatea ($a_{H^+} = 1$) și presiunea hidrogenului gazos H_2 este o atmosferă. De fapt, potențialul de electrod corespunde reacției de reducere. De exemplu:



Acesta este egal și de semn contrar cu potențialul de oxidare:



Dintre metale, litiul are potențialul negativ cel mai mare ($-3,045 \text{ V}$), deși este cel mai puțin electropozitiv din grupa metalelor alcaline. Comportarea se datorește energiei de hidratare foarte mare a ionului de Li^+ și volumului ionic mic.

Prezența în soluție a unor ioni sau molecule generatori de complecși ($OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NH_3$ etc.) sau a unor agenți de precipitare poate să producă deplasări considerabile ale potențialelor de oxidare ale metalelor sau ale ionilor acestora. De exemplu argintul, care în mod normal are un potențial ($+0,81 \text{ V}$) ce îl situează în rîndul metalelor nobile, în soluție de cianură alcalină se comportă ca un metal mai puțin nobil decît staniul și plumbul.



Deși teoretic cuprul, avînd potențialul de electrod ($+0,337$), nu se dizolvă în hidracizi diluați, el se dizolvă puțin în soluții de acid clorhidric con-

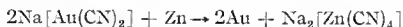
Potențiale de oxidare standard ale metalelor în scara de hidrogen la 25°C (1 atm, $a = 1$)

ELECTRODUL	E_{01}^0 , V	ELECTRODUL	E_{01}^0 , V	ELECTRODUL	E_{01}^0 , V
Li/Li ⁺	+3,045	U/U ³⁺	+1,80	Pb/Pb ²⁺	+0,126
K/K ⁺	+2,925	Hf/Hf ⁴⁺	+1,70	Fe/Fe ³⁺	+0,036
Rb/Rb ⁺	+2,925	Al/Al ³⁺	+1,66	H ₂ /2H ⁺	+0,000
Cs/Cs ⁺	+2,923	Ti/Ti ²⁺	+1,63	W/W ⁴⁺	-0,11
Ra/Ra ²⁺	+2,92	Zr/Zr ⁴⁺	+1,56	Sb/Sb ³⁺	-0,20
Ba/Ba ²⁺	+2,90	Mn/Mn ²⁺	+1,18	Bi/Bi ³⁺	-0,23
Sr/Sr ²⁺	+2,89	V/V ²⁺	+1,18	Cu/Cu ²⁺	-0,337
Ca/Ca ²⁺	+2,87	Nb/Nb ³⁺	+1,1	Re/ReO ₄ ⁻	-0,34
Na/Na ⁺	+2,714	Se/Se ²⁺	+0,78	Ru/Ru ²⁺	-0,45
La/La ³⁺	+2,52	Zn/Zn ²⁺	+0,763	Tc/TcO ₄ ⁻	-0,60
Ce/Ce ³⁺	+2,48	Cr/Cr ³⁺	+0,74	Rh/Rh ²⁺	-0,60
Nd/Nd ³⁺	+2,44	Ta/Ta ⁵⁺	+0,7	Cu/Cu ⁺	-0,521
Sm/Sm ³⁺	+2,41	Nb/Nb ⁵⁺	+0,60	2Hg/Hg ₂ ²⁺	-0,789
Gd/Gd ³⁺	+2,40	Ga/Ga ³⁺	+0,53	Mn/MnO ₂	-0,79
Mg/Mg ²⁺	+2,37	Te/Te ²⁺	+0,51	Ag/Ag ⁺	-0,7991
Y/Y ³⁺	+2,37	Fe/Fe ²⁺	+0,44	Rh/Rh ³⁺	-0,8
Am/Am ³⁺	+2,32	Cd/Cd ²⁺	+0,403	Os/Os ²⁺	-0,85
Lu/Lu ³⁺	+2,25	In/In ³⁺	+0,342	Hg/Hg ²⁺	-0,854
Sc/Sc ³⁺	+2,08	Tl/Tl ⁺	+0,336	Pd/Pd ²⁺	-0,987
Pu/Pu ³⁺	+2,07	Co/Co ²⁺	+0,277	Ir/Ir ²⁺	-1,15
Th/Th ⁴⁺	+1,90	Ni/Ni ²⁺	+0,250	Pt/Pt ²⁺	-1,2
Np/Np ³⁺	+1,86	Mo/Mo ³⁺	+0,2	Au/Au ³	-1,50
Be/Be ²⁺	+1,85	Sn/Sn ²⁺	+0,136	Au/Au ⁺	-1,68

centrat cu degajare de hidrogen, în urma formării ionului complex $[\text{CuCl}_2]^-$, când potențialul cuprului crește peste acela al hidrogenului:



Cuprul poate reacționa și cu soluțiile apoase de acid clorhidric, cu dezvoltare de hidrogen, în prezența unor liganzi cum ar fi ureea, datorită formării de combinații complexe. Metalele situate la începutul seriei tensiunilor, metalele comune cu potențiale de oxidare pozitive mari, se caracterizează prin proprietăți puternic reducătoare, spre deosebire de metalele de la sfârșitul seriei, cu potențiale de oxidare negative, greu de oxidat, denumite „metale nobile”, ai căror ioni acționează ca oxidanți puternici. Conform seriei tensiunilor, fiecare metal dislocuiește metalul următor din soluția ionilor săi și este dislocuit de metalele care-l preced, reacția fiind cu atât mai evidentă, cu cât cele două metale au potențialele mai îndepărtate. Pe baza potențialelor de electrod s-au elaborat procedee de extracție a unor metale mai scumpe cu metale mai ieftine și ușor accesibile (procedenți cementării). De exemplu:



După modul în care metalele reduc ionul hidroniu (H_3O^+) la hidrogen elementar, respectiv după modul de punere în libertate a hidrogenului

dintr-o soluție acidă, alcalină sau din apă pură, metalele situate înaintea hidrogenului se clasifică în:

— *metale cu potențiale de oxidare pozitive mari* (metalele alcaline și alcalino-pămîntoase propriu-zise) capabile să deplaseze hidrogenul chiar și din apă, la temperatura camerei:



— *metale cu potențiale de oxidare pozitive destul de mari* (Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Fe, Cd), care se dizolvă în acid clorhidric la rece, cu degajare de hidrogen:



— *metale cu potențiale de oxidare pozitive mici* (Co, Ni, Sn, Pb), care reacționează cu acidul clorhidric numai la cald:

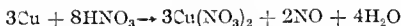


Metalele situate după hidrogen, care se dizolvă în agenți oxidanți puternici, se clasifică în:

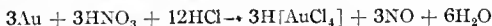
— *metale care se dizolvă în acid azotic concentrat la rece* (Sb, Bi):



— *metale care se dizolvă în acid azotic cald* (Cu, Ag, Hg):

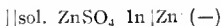
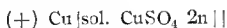


— *metale care se dizolvă în apă regală* (Ir, Pd, Pt, Au):



Pilele electrice (clementele galvanice) sînt dispozitive în care energia chimică se transformă în energie electrică. Se pot clasifica în pile reversibile și pile ireversibile.

Pilele reversibile sînt constituite din doi electrozi reversibili în raport cu anionul, reunite prin conductoare ionice (soluții de electrolit). De exemplu *pila reversibilă Daniel-Jacobi*, care dezvoltă o tensiune electromotoare de 1,10 V (fig. 3.13):



$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = +0,34 -$$

$$(-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Aceste pile se caracterizează prin faptul că reacția chimică începe în momentul închiderii circuitului exterior.

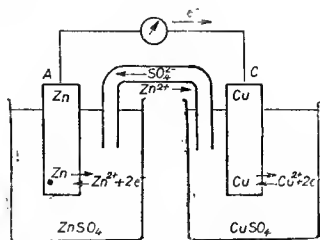


Fig. 3.13. Pila reversibilă Daniel-Jacobi cupru-zinc.

Pilele ireversibile sînt formate din două metale diferite cufundate în același electrolit. De exemplu :



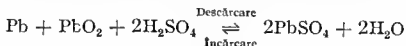
Ele se caracterizează prin faptul că reacția electrochimică are loc spontan, prin simplul contact al electrozilor cu soluțiile.

Un bun exemplu îl constituie *pila L  clanch  * formată din electrozi de zinc    cărbune (cu MnO_2 ca depolarizant), introdu  i într-o pastă absorbantă ce conține ca electrolit o soluție de clorură de amoniu   i de zinc, put  nd dezvolta o tensiune electromotoare de 1,5 V :

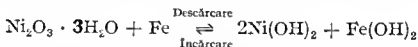


Acumulatorile sînt pile secundare, capabile să înmagazineze energia electrică.   n principal, se clasifică în acumulatori acide   i acumulatori alcaline.

Acumulatorile acide (de plumb) sînt constituite din catozi de plumb   i anodi de dioxid de plumb, cufunda  i într-o soluție de acid sulfuric   i dezvoltă o tensiune electromotoare de 2,01—2,06 V. Prin descărcare, anodul este redus la sulfat de plumb, iar catodul este oxidat tot la sulfat de plumb. La încărcare se reformează electrozii ini  iali conform reacției :



Acumulatorile alcaline (Edison, fier—nichel) sînt formate din catozi de fier   i anodi de oxid de nichel (III) hidratat, cufunda  i în soluție de hidroxid de potasiu, în care reacția globală se bazează pe instabilitatea nichelului (III) :



Se cunosc   i acumulatori nichel-cadmium. Aceste acumulatori dezvoltă o tensiune electromotoare de 1,35 V, sînt mai robuste dec  t cele de plumb şi au o durată de func  ionare mai mare dec  t ele.

3.6. Coroziunea metalelor

Fenomenuul de distrugere totală sau parțială a metalelor sub acțiunea agenților chimici sau electrochimici din mediul înconjurător, cu formarea unor compuși chimici, se numește *coroziune*.

Sub acțiunea agresivă a mediului înconjurător, coroziunea aduce pagube cu greu de evaluat economice mondiale, pagube care afectează peste 10% din producția mondială de metal.

  n funcție de mecanismul de desf   urare a procesului, coroziunea se poate clasifica în : *coroziune chimică*   i *coroziune electrochimică*, după modul în care este afectată suprafața metalului, ea poate fi *generală* sau *localizată*, iar după structura metalului   nt  lrim : *coroziune intercrystalină* (c  nd

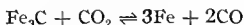
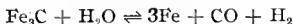
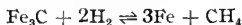
afectează limitele dintre cristalele metalului), *transcristalină* (distrugerea fisurată, perpendicular pe direcția tensiunilor interne), și *coroziune selectivă* (distruge un anumit component al aliajului).

Coroziunea chimică este un proces de distrugere a metalelor și aliajelor la suprafață, prin încălzire peste 100°C, în contact cu un gaz agresiv sau cu neelectroliti, urmat de acoperirea cu pelicule de coroziune formate din oxizi, sulfați, halogenuri, și altele. Aceste pelicule pot să aibă efect protector atunci când au o anumită grosime, aderență, stabilitate, când sînt compacte, continue, lipsite de pori și prezintă proprietăți mecanice superioare.

În general, coroziunea chimică este influențată de: natura metalului, de starea suprafeței metalice, de temperatură și de mediul agresiv.

La temperaturi înalte și sub acțiunea gazelor industriale, instalațiile pot suferi mari pierderi, pe baza unor forme speciale de coroziune cum sînt:

— *decarburarea superficială* a oțelului sub acțiunea oxigenului, hidrogenului, vaporilor de apă și dioxidului de carbon, la temperaturi înalte:



fenomen care afectează proprietățile mecanice ale oțelului. Reacția cu hidrogenul conduce și la fragilizarea oțelurilor.

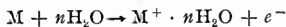
Aceste fenomene dăunătoare pot fi evitate dacă se lucrează în atmosferă protectoare, iar oțelurile se aliază cu niobiu, titan, wolfram, vanadiu sau zirconiu;

— *nitrurarea* oțelurilor refractare cu conținut de siliciu, aluminiu, crom, la temperaturi înalte, în atmosferă de azot.

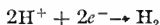
Pentru evitarea acestui fenomen se lucrează în atmosferă de azot și oxigen, care favorizează acoperirea oțelurilor cu straturi protectoare de oxizi.

Coroziunea electrochimică a metalelor și aliajelor se desfășoară la suprafața acestora când în prezență de electroliți se produc două tipuri de reacții paralele:

— *procesul anodic* de oxidare a metalului (distrugerea propriu-zisă):



— *procesul catodic* de reducere a ionilor de hidrogen în mediu acid (coroziune prin depolarizare cu hidrogen), sau a oxigenului dizolvat în electrolit, în mediu alcalin (coroziune prin depolarizare cu oxigen):



Pentru explicarea mecanismului de coroziune electrochimică a metalelor și aliajelor, s-au elaborat două teorii: teoria formării elementelor galvanice și teoria formării pilelor locale.

Teoria formării elementelor galvanice. Numeroase procese de coroziune ale instalațiilor tehnologice pot fi explicate în mod satisfăcător, admitînd formarea următoarelor tipuri de pile galvanice:

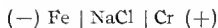
— *pila Daniel*, cînd două metale de specii diferite se află cufundate în soluții de electroliți diferiți. Diferența de potențial care apare în circuitul exterior determină dizolvarea metalului de la anod și depunerea din soluție a celeilalte specii metalice la catod. Pe această cale se explică coroziunea multor instalații tehnologice confecționate din metale diferite;

— *pila de concentrație*, formate din electrozi identici, care se deosebesc prin concentrația soluției de electrolit în jurul electrozilor, prin temperatură, viteză de circulație, saturare în oxigen:



Acest tip de coroziune este specific conductelor subterane;

— *pila galvanică formată din metale de specii diferite*, cufundate în același electrolit:



Coroziunea de acest gen este foarte răspîndită în industria chimică, unde ansambluri din metale diferite vin în contact cu un anumit electrolit.

Teoria formării pilor locale (micropile). Pe suprafețele eterogene ale metalelor și aliajelor impure, cu incluziuni sau zone tensionate, sub acțiunea unui agent corosiv, apar numeroase pile galvanice locale, microscopice și submicroscopice, în care rolul anodic îl are metalul de bază, iar cel catodic îl au incluziunile de elemente străine. Prin funcționarea lor, zonele se distrug, iar incluziunile catodice sînt protejate.

Favorizînd formarea pe suprafața metalului a unor pelicule protectoare de oxizi sau adsorbția de oxigen (pasivizare), procesul anodic poate fi redus considerabil.

Cei mai importanți factori care influențează coroziunea chimică sînt: natura metalului (specia de metal, puritatea, structura), gradul de prelucrare a suprafeței metalelor și natura mediului agresiv (pH , concentrația oxigenului de-a lungul suprafeței metalice).

În general, metalele pure și omogene rezistă mai bine la coroziune. În cazul aliajelor, cele cu structură de soluții solide au stabilitate mai mare decît cele cu structură eterogenă, deci cu conținut de compuși intermetalici. De asemenea, se observă o sporire a rezistenței metalelor pe măsură ce crește gradul de prelucrare al suprafețelor (lustruire, pilire, strunjire), cu mențiunea că, la început, suprafața proaspăt prelucrată este mai puțin rezistentă. După oxidare în contact cu aerul rezistența crește. Aciditatea soluției agresive influențează coroziunea în sensul că, prin creșterea ei, se ușurează depolarizarea catodică; de asemenea, se modifică gradul de solubilitate al produselor.

Soluțiile aerate accelerează coroziunea (prin depolarizare catodică) și stabilizează pelicula protectoare de pe suprafața metalelor.

Pentru frînarea procesului de coroziune se utilizează inhibitori cum sînt: fosfații, cromatii, aminele, tioureea, piridina și altele.

Dintre factorii fizici care accelerează coroziunea, se menționează temperatura, presiunea și viteza de curgere a electrolitului.

Tipuri specifice de coroziune. După condițiile concrete în care sînt supuse la coroziune metalele și aliajele din mediul ambiant, se cunosc mai multe tipuri specifice de coroziune: coroziunea atmosferică, subterană, coroziunea datorită solicitărilor mecanice și microbiană.

Coroziunea atmosferică este cea mai importantă formă de distrugere a metalelor, mai ales în zonele urbane și industriale, unde aerul poluat conține cantități variabile de gaze, particule solide și suspensii. Acțiunea ei asupra metalelor este de natură electrochimică cu participarea oxigenului. Spre deosebire de coroziunea atmosferică uscată, care de regulă conduce la formarea unor pelicule subțiri de oxid la suprafața metalelor, cea umedă este apreciabilă, mai ales în zonele industriale.

Coroziunea subterană se datorește curenților de dispersie (de la căi ferate, tramvai, metrou, instalații electrice) și naturii solului, viteza coroziunii crescînd cu umiditatea. Ea este de natură electrochimică, reducerea oxigenului fiind procesul catodic predominant. Acest fel de coroziune afectează conductele, rezervoarele, stîlpii și instalațiile îngropate în sol.

Coroziunea datorită solicitărilor mecanice (a forțelor de tracțiune) duce la fisurarea corosivă, la oboseala la coroziune (modificări plastice de alune-care) și la coroziune prin frecare (micșorarea dimensiunilor pieselor cuplate).

Coroziunea microbiologică conduce la distrugerea metalelor sub acțiunea microorganismelor, mărind, mai ales, distrugerea subterană și masivă a oțelului cu circa 10%. În acest caz, procesul electrochimic este influențat de atacul bacteriilor.

Pasivitatea metalelor este o stare de maximă rezistență pe care o prezintă unele metale și aliaje într-un mediu dat, în urma formării de pelicule protectoare pe suprafața metalică. Pasivizarea conduce la inhibarea cinetică a reacției de ionizare, conferind metalelor caracter de metale nobile, neatacabile.

Metalele se pasivizează prin polarizare anodică sau cu agenți oxidanți puternici. Dintre metale, cea mai mare capacitate de pasivizare prezintă: cromul, fierul, nichelul, aluminiul, tantalul, niobiul și wolframul, cele mai pasive și neatacabile metale fiind aurul și platina. De exemplu, fierul, aluminiul și cromul se dizolvă ușor în acid azotic diluat, dar nu se dizolvă în acid azotic concentrat. Interesant este faptul că elementele amintite, după ce au fost tratate cu acid azotic concentrat, nu se mai dizolvă nici în cel diluat. Din punct de vedere electrochimic, trecerea metalului în stare pasivă este însoțită de o creștere a potențialului său, adică de înnobilizarea metalului. De exemplu: Fe/Fe^{2+} de la $-0,44 \text{ V}$ crește la $+1,10 \text{ V}$, devenind aparent mai nobil ca argintul, iar Cr/Cr^{2+} de la $-0,60 \text{ V}$, crește la $+0,9 \text{ V}$. De aceea, fierul pasivizat nu mai deplasează cuprul și argintul din soluțiile ce conțin ioni lor.

Unele metale se pasivizează și în alte medii agresive. De exemplu, plumbul se pasivizează în acid sulfuric, grație formării unei pelicule protectoare de sulfat de plumb, magneziul se pasivizează în soluții alcaline sau de acid fluorhidric, molibdenul și niobiul în acid clorhidric, iar nichelul în hidroxizi alcalini. Metalele din triada fierului se pasivizează mai ușor în mediu alcalin, pe cînd molibdenul și wolframul în mediu acid.

Dintre anioni, cei bogați în oxigen (NO_3^- , CrO_4^{2-} , ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) favorizează pasivizarea, pe cînd ionii de Cl^- împiedică apariția ei.

Prin îndepărtarea peliculei protectoare de pe suprafața metalului, acesta se depasivizează trecînd în stare activă.

Metalele cu proprietatea de a deveni pasive transmit această proprietate și aliajelor lor. De exemplu oțelurile aliate cu crom, nichel și molibden devin la fel de pasive ca și metalele pure. Pentru explicarea fenomenului de pasivizare, s-au elaborat două teorii: teoria formării peliculelor de oxizi și teoria adsorbției.

Teoria peliculei de oxizi (Faraday) atribuie pasivizarea metalelor formării de pelicule subțiri de oxizi la suprafața lor, care izolează metalul de mediul înconjurător, împiedicînd dizolvarea sau oxidarea ulterioară a metalului.

Dezvoltînd teoria peliculei de oxid, Chistiakovski demonstrează că pasivitatea metalelor se datorește acestei pelicule, subțiri, sticloase și bună conducătoare de electricitate, protectoare față de acțiunea agresivă ulterioară a mediului exterior.

Teoria adsorbției presupune că pasivizarea metalelor se datorește adsorbției de mici cantități de oxigen pe suprafața lor, formînd un strat de atomi sau molecule protector. De exemplu, adsorbția a numai 6% oxigen la suprafața platinei reduce de circa patru ori viteza de dizolvare. La fel și în cazul fierului.

Prevenirea și combaterea coroziunii. Pentru micșorarea și combaterea proceselor de coroziune se folosesc acoperiri protectoare care izolează metalele de acțiunea agenților agresivi. După natura lor, acoperirile se clasifică în: acoperiri metalice, nemetalice de natură anorganică și acoperiri organice.

Acoperirile metalice se pot realiza prin metode mecanice, chimice și electrochimice. Cele mai importante sînt:

— *Placarea (vălțuirea)* constă din presarea sau laminarea la rece sau la cald a metalului de bază cu foi de metal mai nobil (protector).

— *Cufundarea în metal topit.* Piese metalice, în special de oțel, se introduc într-o baie de metal protector topit, ușor fuzibil cum sînt: plumbul, zincul, staniu sau aluminiiul. Deși stratul de metal depus este aderent și dens, el prezintă unele neajunsuri cum sînt: neuniformitatea și prețul de cost ridicat.

— *Pulverizarea (metalizarea).* Cu ajutorul unui jet de aer, metalul protector, topit în arc electric sau flacăra de gaz oxiacetilenică, se proiectează pe suprafața fierbinte a metalului de protejat. Pe această cale, piesele metalice, în special din oțel carbon, se acoperă cu: aluminiu, cadmiu, staniu, plumb, oțeluri inoxidabile sau bronzuri.

— *Difuziunea* se bazează pe reacții chimice provocate între suprafața metalului și elementele de protecție în stare solidă sau gazoasă, la temperaturi înalte, cînd metalul protector difuzează în adîncimea pieselor de oțel, formînd aliaje de tipul soluțiilor solide rezistente la coroziune.

Printre acestea se remarcă acoperirea oțelurilor cu aluminiu (*termoaliterea*), cu crom (*termocromarea*), cu siliciu (*termosilicierea*). În primul caz, oțelul se introduce într-un dispozitiv ce conține un amestec de pulbere de aluminiu, Al_2O_3 și NH_4Cl și se încălzește la 1000°C . În celelalte cazuri,

oțelul se saturează cu vapori de clorură de crom sau tetraclorură de siliciu la temperaturi înalte.

— *Galvanizarea* constă din depunerea unor straturi metalice protectoare, prin electroliza soluțiilor apoase ce conțin săruri ale metalului protector. Piese metalice se montează la catod, iar anodul este format din metalul protector. Aproape toate metalele tehnice, cu excepția aluminiului, pot să formeze acoperiri galvanice. Cele mai utilizate sînt: nichelarea, cromarea, stanarea, zincarea.

Acoperirile nemetalice de natură anorganică se pot realiza prin diferite metode, după cum urmează:

— *Oxidarea suprafețelor metalice* are ca scop formarea unor pelicule de oxizi aderente la suprafața metalului, capabile să-l protejeze de acțiunile agenților corosivi. Ea se realizează prin metode chimice (brunarea) și electrochimice (oxidarea anodică). *Brunarea* constă din introducerea metalelor încălzite la temperaturi înalte în băi cu soluții foarte concentrate de alcalii în amestec cu oxidanți, cum sînt dioxidul de mangan, azotatul de sodiu etc. Piesa brunată capătă o culoare neagră și luciu metalic. *Oxidarea anodică* a oțelului se realizează în soluții concentrate de hidroxid de sodiu la 80°C, iar a aluminiului (aloxarea), în soluții de acid sulfuric, anhidridă cromică sau acid oxalic. Simultan se poate adăuga și un colorant.

— *Fosfatarea suprafețelor metalice* urmărește acoperirea oțelurilor sau a fontelor cu pelicule protectoare de fosfat. Se folosesc procedee chimice sau electrochimice. Procedeele chimice constau din cufundarea pieselor metalice într-o soluție de fosfați de mangan și fier sau de fier și zinc la 98°C, sau în acoperirea cu pigmenți din grupa fosfaților de crom, stronțiu, zinc și mangan. Pe aceste căi se produce fosfatarea suprafeței metalului și formarea unor complecși aderenți la metal și inhibitori de coroziune. Procedeele electrochimice se realizează în băi formate din acid fosforic, oxid de zinc și fosfat trisodic.

— *Emailarea* este un procedeu de acoperire a fontelor și oțelurilor cu o masă sticloasă și aderentă. Se utilizează la protecția reactoarelor, autoclavelor etc., care se fabrică la IPRUC—Făgăraș.

Acoperiri organice. Pentru protecția anticorosivă se utilizează cu succes polimerii, elastomerii, masele bituminoase și asfaltul. Ele se aplică sub forma de lacuri și vopsele, cînd formează pelicule protectoare, sau cu ajutorul lor se căptușesc, se plachează sau se înfășoară materialele de protejat. Foarte răspîndit este și procedeul de cauciucare a suprafețelor metalice cu cauciuc vulcanizat, nevulcanizat sau cu ebonită.

4. Capacitatea metalelor de a forma aliaje

După cum se cunoaște, metalele sînt insolubile în dizolvanți obișnuiți, dar se dizolvă în stare topită unele în altele, formînd amestecuri omogene, cu cîteva excepții (Al—Fe; Al—Sb; Fe—Pb).

Astfel de amestecuri prin solidificare pot da naștere la soluții solide, combinații intermetalice sau faze intermediare. Materialele constituite din două sau mai multe elemente, dintre care cel puțin elementul predominant este metal, se numesc *aliaje*.

În cazul în care după solidificare amestecul rămîne omogen și în fază solidă, el se numește *soluție solidă*. În cadrul soluțiilor solide, atomii elementelor sînt la fel de intens combinați ca într-un compus chimic, însă fără a rezulta molecule de o anumită compoziție. Concentrația soluțiilor solide se exprimă prin conținutul cantitativ al componentelor în procente, în raport cu greutatea aliajului. Solubilitatea metalelor într-un metal dat depinde de concentrația electronilor exteriori, adică de raportul dintre numărul total al electronilor exteriori și numărul total de atomi din cristal. Hume și Rothery stabilesc că solubilitățile naturale ale metalelor nu sînt reciproce. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că, în condiții în rest echivalente, un metal de valență mai mică poate dizolva o cantitate mai mare dintr-un metal de valență mai ridicată.

Dacă după solidificare se separă două sau mai multe faze, rezultă un sistem eterogen care poate fi format din: metale pure, soluții solide ale celor două metale, combinații intermetalice sau faze intermediare.

Combinațiile chimice care se formează prin alierea metalelor sau semimetalelor și nemetalelor, mult deosebite din punctul de vedere al electro-negativității lor, se numesc *combinații intermetalice*. Se formează în proporții stoechiometrice definite și au uneori formule brute corespunzînd stărilor de oxidare normale ale elementelor (Mg_2Si , Mg_2Ge etc.). De cele mai multe ori sînt nestoechiometrice (Cu_3Sn , Ag_5Al_3 , MgZn_5 etc.). Combinațiile intermetalice se caracterizează prin proprietăți metalice mai mult sau mai puțin pronunțate. Prezintă luciu metalic, opacitate, conductibilități termice și electrice slabe, inferioară acelorale ale metalelor componente în stare pură, punctele de topire și duritatea avînd valori superioare. Fazele intermediare ocupă o poziție intermediară între soluțiile solide și combina-

țiile intermetalice, atât din punct de vedere al diferenței dintre caracterul chimic al metalelor, cât și al raportului de combinare. Deși compoziția lor pare cu totul neobișnuită, ea respectă două reguli:

— factorul care determină compoziția fazelor este dat de raportul dintre numărul electronilor exteriori și numărul total al atomilor care intră în formula lor chimică (*regula Hume—Rothery*);

— în sisteme binare, succesiunea fazelor formate la variația compoziției este aceeași pentru un număr relativ mare de sisteme.

Urmărind tendința metalelor de a forma aliaje se constată următoarele:

— *Aliaje de tip soluții solide* se realizează în sisteme care conțin metale asemănătoare, cu aceeași rețea cristalină, iar diferența dintre dimensiunile lor atomice este mai mică de 15%. Dacă una din aceste condiții nu se respectă, soluțiile solide se formează numai în anumite limite de concentrație ale componentelor sau nu se formează deloc. De aceea, tendința de a forma serii continue de soluții solide se întâlnește la metalele înrudite din punct de vedere chimic, cum sînt cele aparținînd aceleiași grupe sau subgrupe (K—Rb; Ni—Pd; Au—Ag; Cu—Au, dar nu și Ag—Cu) și la metale din subgrupe nu prea îndepărtate (Au—Mn; Au—Ni; Au—Pt; Ag—Pd; Cu—Ni; Cu—Pd; Fe—Mn; Fe—Ni; Fe—V; Pt—Ir) sau la elementele din blocul *p* apropiate (In—Pb; Sb—As). Metalele din blocul *s* și din blocul *d* (grupele IIIB—VIII B) nu formează serii continue de soluții solide cu elementele din blocul *p* și din subgrupa zincului.

— *Aliajele de tip combinații intermetalice* sînt generate de metalele din blocul *s* cu elementele din blocul *p* și din subgrupa zincului. Uneori acestea sînt stoechiometrice (Mg_2Si , Mg_3As_2) și cristalizează în rețele de tip würtzită sau antifluorină, iar altele au stoechiometrie simplă ($CuSi$; $CrSb$; $RbSb$ etc.).

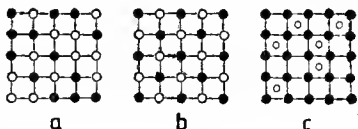
— *Aliajele conținînd faze intermediare* apar între metalele tranzitionale *d* (excepție grupa zincului) și metalele din blocul *s* sau din grupele IIB, IIIA și Pb ($CuZn$, Cu_5Sn , $CoAl$ etc.).

4.1. Rețele cristaline ale fazelor

Fazele pe bază de compuși chimici cristalizează în rețele moleculare, iar cele de tip soluții solide în rețele de substituție sau de interstiție. Rețelele de substituție rezultă atunci cînd atomii unuia din componenți sînt substituiți din nodurile rețelei sale de atomii celuilalt component, substituția putînd fi ordonată sau neordonată. În rețelele de interstiție, atomii unuia din metale se situează în interstițiile rețelei celuilalt metal (fig. 4.1).

Fig. 4.1. Situația atomilor metalici în cadrul rețelelor:

a — de substituție neordonată; *b* — de substituție ordonată; *c* — interstițiale.



De regulă, rețelele cristaline ale fazelor sînt *suprarățele*, adică rețele ordonate ce se obțin prin rearanjarea atomilor din rețelele inițiale într-o nouă simetrie corespunzătoare aliajului dat.

În general, aliajele se caracterizează prin proprietăți calitativ superioare față de ale metalelor componente. Această diferență este cu atât mai mare cu cît diferența dintre componente este mai mare.

4.2. Analiza termică a aliajelor

Analiza termică se utilizează în mod curent la studiul aliajelor. În acest scop, o serie de aliaje de compoziții diferite, pe care le pot forma două elemente, se aduc în stare topită, apoi se răcesc uniform, urmărindu-se variația temperaturii în timp, cu ajutorul unui termoelement. Spre deosebire de metalele pure, toate aliajele, cu excepția unuia singur ce corespunde punctului eutectic, au două puncte critice de solidificare, unul marcînd începutul, iar celălalt sfîrșitul solidificării. Așezînd pe abscisă concentrațiile aliajelor, iar pe ordonată temperaturile critice și cele de topire ale metalelor pure, se obțin diagrame de echilibru (fig. 4.2). Prezența pe diagrama de echilibru a unui minim indică faptul că, în stare solidă, componentele sînt total nemiscibile, formînd un *eutectic*. Eutecticul este aliajul care conține un amestec mecanic de două sau mai multe faze solide, cristalizate simultan dintr-o soluție solidă, la temperatură constantă, inferioară punctelor de topire ale componentelor. Prezența unui maxim pe diagramă indică formarea în sistem a unui compus intermetalic.

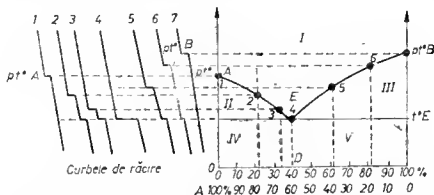


Fig. 4.2. Construirea diagramelor de echilibru pe baza curbelor de răcire, în cazul unor sisteme binare cu eutectic.

În linii mari, aliajele se obțin prin difuzie în stare lichidă, adică prin topirea împreună a componentelor, sau prin difuzie în stare solidă, la încălzirea componentelor aflate în contact, prin condensare din faza gazoasă sau prin precipitare combinată cu electroliza, din soluții apoase.

4.3. Tipuri reprezentative de aliaje

Aliaje omogene. Caracteristic acestor aliaje este faptul că cele două componente sînt complet solubile atât în fază lichidă cît și după solidificare, formînd soluții solide omogene. Pe diagrama de echilibru (fig. 4.3),

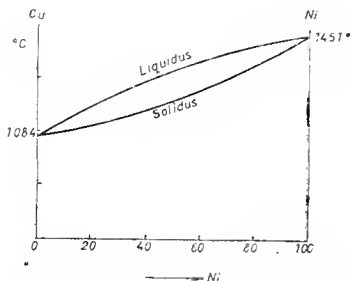


Fig. 4.3. Diagrama de echilibru a sistemului Ni-Cu, caracteristică aliajelor omogene.

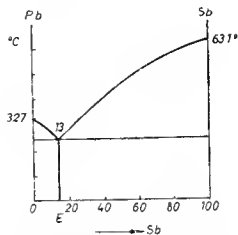


Fig. 4.4. Diagrama de echilibru a sistemului Pb-Sb, caracteristică aliajelor eterogene cu eutectic.

curba superică (liquidus) indică temperaturile la care încep să se separe cristale de aliaj, compoziția acestora corespunzând cu punctul de pe curba solidus, situat pe aceeași orizontală. Astfel de aliaje formează: Cu-Ni, Bi-Sb, Cu-Au, Fe-Co, Fe-Ni, Au-Ag.

Aliaje eterogene cu eutectic. Se caracterizează prin aceea că cele două componente sînt total miscibile numai în stare lichidă, dar complet nemiscibile în stare solidă (fig. 4.4). Printre aliajele de acest gen, se remarcă: Pb-Sb și Bi-Cd.

Aliaje omogene-eterogene. Se caracterizează prin faptul că cele două componente, după solidificare, sînt parțial solubile, separînd cristale mixte. Diagrama de echilibru este o asociere a celor două tipuri extreme: omogene și eterogene cu eutectic (fig. 4.5). Astfel de diagrame prezintă aliajele: Al-Mg, Ag-Cu și Pb-Sn.

Aliaje de tip compuși intermetalici. Rezultă în cazul alierii metalelor care diferă mult prin electronegativitate, ori a metalelor cu semimetale

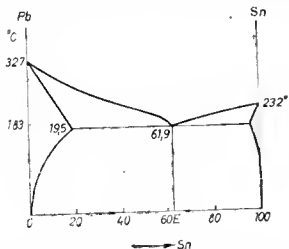


Fig. 4.5. Diagrama de echilibru a sistemului Pb-Sn, caracteristică aliajelor omogene-eterogene.

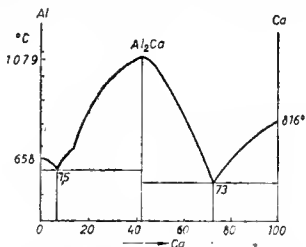


Fig. 4.6. Diagrama de echilibru a sistemului Ca-Al, în care sînt prezenți compuși intermetalici.

sau cu nemetale. Pe diagrama de echilibru, compușii intermetalici se găsesc localizați în maxime (fig. 4.6). Adesea, ele au formule stoechiometrice corespunzătoare stărilor de oxidare uzuale (Ca_2Pb , Mg_2Si , Mg_2Ge) sau aparent stoechiometrice (CrTe , CrSb , MnAs etc.), de cele mai multe ori acestea fiind nestoechiometrice (Cu_3Sn , NiBi_2 , MgZn_5).

În prezent, în funcție de nevoile tehnicii moderne, s-au elaborat un număr impresionant de mare de aliaje, cu cele mai variate proprietăți, aliaje: dure și superdure, refractare, anticorozive, magnetice, rezistente electric, antifricțiune, pentru siguranțe etc., etc.

4.4. Principalele aliaje ale metalelor de tip s și p

Aliajele de magneziu se caracterizează prin greutate specifică mică. Prin aliere cu siliciu, mangan, aluminiu, zinc și zirconiu, magneziul formează aliaje de turnare și deformabile. Aliajele turnate sub formă de piese au proprietăți comparabile cu cele de aluminiu și se utilizează în aviație, la construcții foarte ușoare, corpuri de pompă, aparate fotografice și de radio, mașini de scris, elicii etc. Cele mai renumite aliaje de magneziu sînt:

— *elektronul*, aliaj binar de $\text{Mg}-\text{Al}$, cu mai puțin de 10% Al și adaos de 0,5% Mn , spre a mări rezistența la coroziune;

— *magnalium*, care conține peste 70% Al și pînă la 11,5% Mg , rezistent la coroziune.

Aliajele de tip $\text{Mg}-\text{Mn}$ se remarcă prin proprietăți anticorozive față de săruri, alcalii și acid fluorhidric. Aliajele din sistemul $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Zn}$ sînt foarte rezistente la șocuri și au proprietăți mecanice bune, fapt pentru care au o largă utilizare, întocmai ca cele de zirconiu.

Aliajele de magneziu deformabile la cald, mai ales prin forjare, aparțin sistemelor: $\text{Mg}-\text{Mn}$ (2% Mn), $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Zn}$ (6% Al ; 1% Zn), $\text{Mg}-\text{Zn}-\text{Zr}$ (5% Zn ; 0,6% Zr) și $\text{Mg}-\text{Mn}-\text{Ce}$ (2,5% Mn și 0,5% Ce). Prin adaosuri de mici cantități de Li , Ag , Cd , Be și alte elemente, acestea s-au diversificat, lărgind considerabil gama de aliaje pe bază de magneziu.

Aliajele de aluminiu se remarcă prin greutate specifică mică, caracteristici mecanice superioare și variate, proprietăți tehnologice convenabile, conductibilitate termică și electrică mare, rezistență mare la coroziune și altele. După modul de prelucrare, se clasifică în *aliaje pentru turnătorie* și *aliaje deformabile*.

Dintre aliajele de aluminiu pentru turnătorie, cele mai răspîndite sînt aliajele de tip $\text{Al}-\text{Si}$ cu peste 9% Si , caracterizate prin fluiditate foarte bună și rezistență la coroziune bună. Ele se utilizează la fabricarea corpurilor de pompă, răcitoare, fitinguri, produse casnice etc. Prin adăugarea de mici cantități de Cu , Mg , Ni sau Mn se obțin aliaje cu proprietăți magnetice superioare. Aliajele aluminiului cu 12% Mg sînt cele mai ușoare aliaje ale aluminiului. Avînd rezistența mecanică și la coroziune ridicată, din ele se toarnă cele mai importante piese pentru industria aeronautică și chimică.

Aliajele de aluminiu deformabile pot fi netratate sau tratate termic. Din grupa celor netratate termic, cele mai importante sînt de

tipul Al—Mn și Al—Mn—Mg, care se deformează ușor, au rezistențe medii și se utilizează la confecționarea de profile, table, țevi etc., iar prin recoacere la 350°C, se folosesc la construcții ușoare (aviație, auto, vagoane, construcții mecanice diverse etc.).

Din grupa aliajelor de aluminiu care se durifică prin tratament termic, fac parte *duraluminiurile*, aliaje complexe bogate în aluminiu ce conțin: 3,5—4% Cu; 0,5—1% Mg; 0,5—1% Si; 0,5—1% Mn, în rest aluminiu.

Duraluminiurile sînt aliaje ușoare, cu proprietăți mecanice superioare, putînd fi clasificate în:

- aliaje fără magneziu, cu circa 4% Cu, care formează compusul intermetalic CuAl_2 , precum și cu ~2% Si, aliaje de prelucrare care se pot căli și îmbătrîni artificial;

- aliaje cu magneziu și siliciu, fără cupru, în care este prezent compusul Mg_2Si ce conține ~0,5—0,7% Mg; ~0,6% Si și ~0,6% Mn, capabile să suporte călirea și îmbătrînirea. După recoacere, ele devin foarte plastice și se laminează ușor. Ele au conductibilitate electrică mare, apropiată de a aluminiului, fapt pentru care se utilizează la confecționarea conductoarelor electrice;

- aliaje de mare rezistență cu conținut de cupru, cu care aluminiul formează CuAl_2 , iar magneziul și siliciul formează Mg_2Si . Aceste aliaje uşoare au proprietăți mecanice superioare, cu rezistență mecanică comparabilă cu a oțelurilor nielocii.

Duraluminiurile cu pînă la 1,25% Si se numesc *superduraluminiuri* și se caracterizează prin rezistența la rupere și duritate mare. În ultimul timp au apărut aliaje cuaternare Al—Zn—Mg—Cu, utilizate în construcția de avioane, automobile, tractoare, vase maritime, vagoane, cisterne, reactoare nucleare etc.

Aliaje de staniu, plumb, stibiu și bismut. Metalele de tip *p* din grupele IVA—VA au mare capacitate de a forma aliaje cu puncte de topire joase, aliaje antifricțiune pentru lagăre (cuzineți) și aliaje tipografice. Staniul se remarcă și prin faptul că este componentul principal de aliere al aliajelor pe bază de cupru, cunoscute sub denumirea de *bronzuri* (v. bronzuri). Totodată el se mai introduce, în cantități pînă la 1,0%, ca adaos de aliere al unor a'ame, spre a le mări rezistența la coroziune (v. alame). Aliajele de plumb și stibiu se mai utilizează și la fabricarea unor ornamente, robinete și monezi. Aliajele de plumb—stibiu stau la baza fabricării plăcilor pentru acumulare, a blindajelor pentru protecția cablurilor electrice și altele.

Aliajele de plumb—staniu cu 90% Sn se folosesc pentru lipirea moale (210—250°C).

Aceste metale intră în compoziția aliajelor antifricțiune pentru lagăre, denumite *aliaje babbitt*. Dintre ele, cele mai apreciate sînt aliajele babbitt pe bază de staniu—stibiu cu 10—12% Sn și adaos de 5,5—6,5% Cu. Alte tipuri de aliaje babbitt au ca bază sistemul Sb—Sn—Pb cu 0,7—2% Cu. Alteori se folosesc babbite Pb—Sb cu pînă la 0,25% Sb, cu 0,75—1,1% Ca și 0,65—0,95% Na. Pentru îmbunătățirea proprietăților de antifricțiune se adaugă, acestor sisteme, elemente ca: As, Cd, Ni, P și altele.

În ultimul timp au căpătat o deosebită însemnătate tehnică aliajele de tip Al—Ca, Al—Ni, Al—Fe, Al—Si, precum și cele pe bază de zinc și cadmiu cu adaosuri de Al, Cu, Ni, Mg etc. Ele sînt ușoare și se disting prin rezistență mare și capacitate de a rezista la solicitări, precum și prin tendința redusă de autoîncălzire în timpul lucrului.

Aliajele ușor fuzibile, folosite ca siguranțe de protecție, în special contra incendiilor, sînt construite pe baza sistemului Sn—Bi cu conținut de plumb sau cadmiu, alteleori sistemul Sn—Bi—Pb cu adaos de cadmiu sau mercur, denumite *aliaje Wood* (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd) sau *aliaje Lipowitz* (50% Bi, 26,7% Pb, 13,3% Sn, 10% Cd).

Pentru caractere de litere se folosesc aliaje tipografice de tip Pb—Sn—Sb, uneori cu 1,5% Bi care mărește fluiditatea lor în stare lichidă și durata de serviciu.

4.5. Aliaje ale metalelor din grupele secundare

Aliajele cu titan s-au diversificat odată cu dezvoltarea zborurilor supersonice, a industriei nucleare și chimice, datorită caracteristicilor mecanice superioare, rezistenței la temperaturi înalte, greutatea specifică redusă, stabilității la coroziune și multiplelor posibilități de prelucrare plastică și termică imprimate acestora de titan. În funcție de formele alotropice: α -hexagonal-compactă stabilă pînă la 882°C și β -cubică cu volum centrat, stabilă peste 882°C, se pot forma mai multe grupe de aliaje cu diferite elemente de aliere. Astfel, capacitatea titanului de a reține elementele de aliere în soluția α -suprasaturată este limitată la: 6,5% Mn, 4% Fe, 8% Cr, 7% Co, 8% Ni și 13% Cu.

În prezent, titanul este un component valoros al oțelurilor carbon, al oțelurilor inoxidabile, supradure și al aliajelor neferoase, cum sînt bronzurile de aluminiu, alamele speciale de mare rezistență, aliajele complexe de aluminiu și magneziu etc., în care se introduc cantități de 0,1—0,6% Ti pentru a le dezoxida și ameliora proprietățile mecanice și anticorozive. Prezența a 0,8% Ti în oțelurile speciale le face mai dure, le mărește refractaritatea și rezistența la uzură prin frecare. Aliajele de Ti—W cu 12% Ti, 5,4—8% C și 5,5—11% Co, denumite *widia*, se caracterizează prin mare rezistență, fapt care le conferă utilizare în metaloceramică, la tăierea oțelurilor.

Introdus în compoziția fontelor și oțelurilor, titanul le mărește duritatea și rezistența la uzură. Cele mai utilizate aliaje ale fierului cu titanul sînt *ferotitanul* cu 45% Ti și *ferosilicotitanul*, renumite prin duritate și rezistență mecanică.

Aliaje cu zirconiu. Zirconiu deși are puține aliaje proprii cu utilizare practică, se folosește în cantități mici ca adaos al aliajelor, cărora le ameliorază proprietățile. Astfel, un adaos de numai 0,08—0,1% Zr mărește rezistența la compresiune și plasticitatea oțelurilor de construcție, iar un adaos de 1—10% Zr mărește rezistența la uzură a oțelurilor de tăiere rapidă cu crom și wolfram. Oțelurile cu 0,35% Zr și 3% Ni se folosesc la blindaje, deoarece au mare rezistență și se sudează bine. De asemenea, bronzurile

și alamele cu 12,5–35% Zr devin mai dure, mai rezistente mecanic și la coroziune. Aliajele de tipul Fe–Al–Ti–Zr cu 65% Zr sînt rezistente la acțiunea acizilor sulfuric și clorhidric, iar aliajele de aur cu 3% Zr se utilizează la fabricarea contactelor electrice.

Aliajele cu vanadiu. În general, vanadiul formează aliaje binare cu numeroase metale, dintre care cel mai important este *ferovanadiul*. De obicei, vanadiul se utilizează ca adaos (0,10–0,15%) în oțelurile de construcție aliate cu crom, nichel sau mangan, în oțelurile de scule, slab aliate (0,16–0,65%) și în oțelurile de tăiere rapidă (0,5–2,5%). Oțelurile cu conținut de 0,25–0,5% V se folosesc la fabricarea arborilor cotiți ai motoarelor cu ardere internă, arcurilor de supape etc.

Vanadiul este un component important al oțelurilor anticorozive utilizate în industria chimică și al unor aliaje utilizate ca magneți permanenți de tip *vicalloy* (9,5% V, 52% Co, rest Fe) și *remendur* (52% Co, 3,5% V, 0,5% Mn, rest Fe).

Aliaje cu crom. Cromul formează numeroase aliaje binare cu celelalte metale, dintre ele *ferocromul* (cu pînă la 80% Cr, în rest Fe) fiind cel mai important. În prezent, cromul a devenit unul din componenții cei mai importanți ai aliajelor de fier, fără de care nu ar putea exista ramuri întregi ale industriei, cum sînt cele de fabricarea oțelurilor de construcție de înaltă rezistență, a oțelurilor antiacide, inoxidabile, termostabile, refractare, precum și pentru scule, inclusiv a celor de tăiere rapidă. Dintre acestea se remarcă aliajele denumite *stellite*, de tip W–Co–Cr–C cu 15–35% Cr, utilizate la confecționarea sculelor de așchiere, aliajele *nicrom* de tip Ni–Cr, folosite ca sîrme de rezistență pentru dispozitive de încălzire, și a oțelurilor magnetice cu 3,5% Cr. Aliajele de tipul Cr–Ni–Fe–Mn cu 15% Cr se utilizează la confecționarea elementelor de încălzire a cuptoarelor electrice, iar cele de tip Ni–Cr–Mo–Fe aliate cu W și Si, cu proprietăți anticorozive, împotriva acțiunii agresive a acizilor clorhidric și sulfuric. Un adaos de 0,3% Cr în bronzuri și alame le îmbunătățește proprietățile anticorozive și antifricțiune. Aliajele Cu–Cr se utilizează la fabricarea cablurilor pentru troleibuze, telefonie, contacte electrice etc., iar cele de platină cu 3% Cr la fabricarea sitelor catalizatoare utilizate la oxidarea amoniacului. Numeroase aliaje antimagnetice conțin 17,5–26% Cr alături de 4–22% Ni, 2–10% Mn, 1–1,5% Si, 0,08–0,25% C, în rest fier.

Aliaje cu molibden. Cel mai important aliaj binar este *feromolibdenul* (pînă la 90% Mo, în rest Fe). De obicei, molibdenul se folosește ca adaosuri mici în celelalte aliaje metalice. Astfel, adaosuri de numai 0,15–0,8% Mo îmbunătățesc substanțial calitatea oțelurilor de nichel, crom, sau crom-nichel, cărora le măresc rezistența mecanică și la coroziune, iar celor de W–Cr le măresc forța coercitivă. Aliajele Fe–Mo cu 14–24% Mo și fără carbon au proprietăți magnetice superioare, iar cele de tip Mo–Ta înlocuiesc platina în laboratoare.

Aliaje cu wolfram. În afară de *ferowolfram* (pînă la 80% W, în rest Fe), cel mai important aliaj binar al wolframului, se cunosc numeroase aliaje cu adaos de wolfram. Printre acestea un loc important îl ocupă oțel-

lurile aliate cu wolfram, cărora le conferă proprietatea de a-și menține rezistența mecanică și duritatea la temperaturi relativ înalte. Astfel de oțeluri se folosesc la elaborarea cuțitelor de tăiat metale cu viteze mari, la fabricarea oțelurilor pentru construcții, a oțelurilor refractare, ori a magneților permanenți. Deosebit de importante sînt aliajele de tip *stellite*, pe bază de carburi de wolfram, cobalt și crom, materiale metaloceramice extrem de dure, utilizate la fabricarea sculelor așchietoare, a filierelor și a capetelor de foraj, cum sînt aliajele *widia*.

Aliaje cu mangan. Manganul formează numeroase aliaje binare cu majoritatea elementelor, cel mai important fiind *ferromanganul* (cu 60–90% Mn, în rest Fe). Totodată manganul se utilizează ca adaos de aliere a oțelurilor, fontelor sau a aliajelor neferoase, cărora le mărește rezistența la uzură prin frecare și adîncimea de călire, contribuind și la dezoxidarea aliajelor neferoase.

Aliaje de fier. În prezent se cunosc un număr mare de aliaje binare pe care le poate forma fierul cu diferitele elemente, practic neexistînd nici un element care să nu participe într-un fel sau altul la obținerea aliajelor de fier. Această proprietate a permis elaborarea a numeroase aliaje de fier cu cele mai diferite proprietăți, din care se menționează: aliaje magnetice, nemagnetice, antiacide, refractare, oțeluri de tăiere rapidă și inoxidabile, aliaje de turnare și de prelucrare sub presiune. Dintre ele, cele mai importante și numeroase sînt aliajele de tip fier-carbon (fontele și oțelurile).

Fontele sînt aliaje de fier cu conținut de peste 1,7% carbon (fig. 4.7) și de alte elemente ca: siliciu, mangan, sulf și fosfor. Proprietatea caracteristică a lor este lipsa de plasticitate. Fiind casante, nu se pot prelucra prin forjare și laminare. După modul de întrebuițare se pot clasifica în: — *fonte cenușii* (de turnătorie) cu 1,7–4,3% C sub formă de grafit, 1,24–4% Si, 0,5–1,3% Mn, ~0,6% S și 0,2–0,6% P;

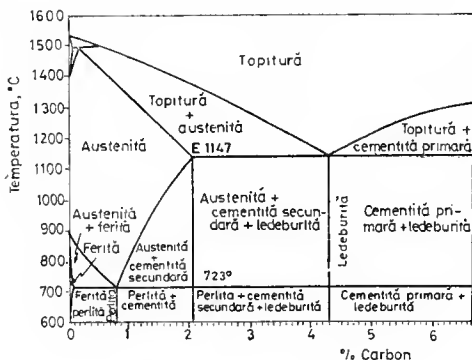


Fig. 4.7. Diagrama de echilibru a sistemului Fe-C.

— *fonte albe* (de afinare) cu 1,7–4,3% C sub formă de cementită (Fe_3C), peste 4% Mn, 0,9–1,6% Si și 0,08% S. Se utilizează la confecționarea de piese sau ca materie primă pentru obținerea oțelurilor;

— *fonte speciale* (aliante), feroaliaje cu mult siliciu, mangan etc., utilizate ca dezoxidanți la elaborarea oțelurilor.

Oțelurile sînt aliaje fier–carbon cu 0,1–1,7% C, 0,3% Si, 0,6% Mn, 0,05% P și 0,05% S, rezultate prin afinare a fontelor albe. Oțelurile cu mai puțin de 0,5% C se numesc *fier forjabil*. Ele sînt ductile și moi, se lucrează cu ciocanul și se sudează bine. Oțelurile bogate în carbon, cu cca 1,4% C, sînt deosebit de dure și se utilizează la fabricarea sculelor speciale pentru tăierea metalelor. Oțelurile care mai conțin și alte metale (Ti, V, Cr, Mo, W, Co, Ni) se numesc *oțeluri aliate* și se utilizează în scopuri speciale.

Fierul prezintă interes și ca adaos de aliere la fabricarea aliajelor neferoase. Alamele speciale de turnătorie aliate cu 3,5% Fe devin mai rezistente și mai plastice, iar bronzurile de aluminiu le împiedică recoacerea spontană și le îmbunătățesc proprietățile mecanice. De asemenea, fierul este componenta a numeroase grupe de aliaje magnetice cum sînt: oțelurile cu Cr, W și Co, aliajele *vic alloy* (V–Co–Fe), aliajele *cunife* (Cu–Ni–Fe), *permalloy* (Ni–Mo–Mu–Fe), *supermalloy* (Ni–Fe–Mo) folosite la fabricarea magneților permanenți, solicitați de industria electronică și electrotehnică.

Aliaje de cobalt. Cobaltul formează numeroase aliaje binare cu diferite metale și nemetale. Aliajele sale cu cromul și wolframul, denumite *stellite*, se folosesc la fabricarea sculelor așchietoare (cuțite de strung cu viteză mare de tăiere). Pe bază de cobalt s-au realizat aliaje refractare și aliaje antiacide. Aliajele de cobalt denumite *kantal*, cu conținut de crom, fier și aluminiu se folosesc la fabricarea rezistențelor electrice. Cobaltul mai intră în compoziția aliajelor magnetice de tip *alnico*, *cunico*, *remalloy* și altele.

Aliaje de nichel. La nichel se cunosc peste 3000 de aliaje cu diferite elemente, avînd proprietăți speciale cum sînt cele: electrice, magnetice, refractare, anticorozive etc.

Aliajele de tipul Ni–Mn cu 2,3–5,4% Mn se remarcă prin refractaritate înaltă, rezistență la oxidare, temperatură înaltă de vaporizare și putere de emisie de electroni în tuburi catodice, fapt pentru care se utilizează la fabricarea electrozilor pentru bujii, a sîrmelor pentru termocupluri, electrozi în tuburile catodice etc.

Aliajele de nichel–cupru cu pînă la 45% Ni, cum este aliajul denumit *constantan*, se folosesc la confecționarea rezistențelor electrice.

Aliajele pe bază de Ni–Fe cum sînt cele de tip *permalloy* cu pînă la 22% Fe, *supermalloy* cu 20,8% Fe, *alni* (Al–Ni–Fe), *alnico* (Al–Ni–Co), *cunife* (Cu–Ni–Fe) se folosesc la confecționarea materialelor magnetice cu largi implicații în industria electronică și electrotehnică.

Dintre aliajele anticorozive rezistente la agenți chimici, se remarcă aliajele de tip *monel* pe bază de Ni–Cu cu conținut de Fe, Si, Mn și aliajele de tip *hastelloy* (Ni–Fe–Mo sau Ni–Cu–Si–Mn).

Aliaje de cupru. Cuprul formează numeroase aliaje binare cu diferite elemente, dintre care cele mai importante sînt alamele și bronzurile.

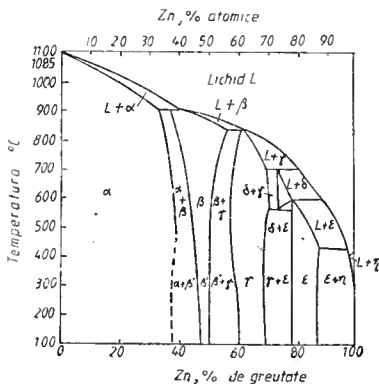


Fig. 4.8. Diagrama de echilibru a sistemului Cu-Zn.

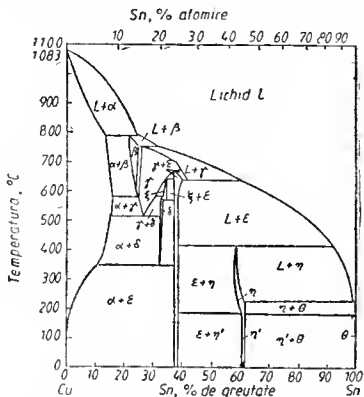


Fig. 4.9. Diagrama de echilibru a sistemului Cu-Sn.

Alamele sînt aliaje pe bază de Cu-Zn, cu caracteristici mecanice și tehnologice suficient de înalte și mare stabilitate la coroziune. Ele se clasifică în alame cu o fază și cu două faze (fig. 4.8). Alamele cu o fază (aliaje α) sînt formate dintr-o soluție unică, sînt plastice, ușor de prelucrat și deformat la rece și la cald, mai dure și mai rezistente decît cuprul. Alamele cu două faze ($\alpha+\beta$) sînt mai dure și mai rezistente decît primele, cu plasticitate scăzută și se prelucerează la cald.

Prin adăsurile de Al, Si, Mn, Ni, Pb, Sn, Fe și alte elemente, se obțin alame speciale (înalt aliate), cu proprietăți mecanice superioare (alame de mare rezistență).

Bronzurile sînt aliaje ale cuprului cu diferite metale: Sn, Be, Al, Pb, Zr, Cr, Mn, Ag, Cd. Cele mai răspîndite sînt bronzurile cu staniu (Cu-Sn), cu bune proprietăți mecanice, de antifricțiune, tehnologice, cu fluiditate mare, fără tendința de a dizolva gaze. Diagrama de echilibru a sistemului Cu-Sn este prezentată în figura 4.9. Aceste aliaje sînt puțin sensibile la supraîncălzire, se sudează și se lipesc ușor, sînt diamagnetice și rezistente la ger și nu generează scînteii prin lovire. De asemenea, se remarcă prin rezistență la coroziune în mediu ambiant. Se utilizează la confecționarea

pieselor prin matrițare (monede, medalii etc.), sau prin turnare (obiecte de artă, piese mașini, lagăre etc.). Adăosul de fosfor pînă la 5% le îmbunătățește proprietățile mecanice de turnare, tăiere și prelucrare.

Cuprul mai formează aliaje cu nichelul, care pot fi de construcție sau electrotehnice. Aliajele de construcție, cunoscute sub denumirea de *melchior*

(Ni—Cu cu Fe și Mn) și *alpaca* (Cu—Ni—Zn), sînt foarte rezistente la coroziune. Dintre aliajele electrotehnice se remarcă *constantanul* (40% Ni—60% Cu) și *nichelina* (Cu—Ni—Zn), utilizate ca rezistențe electrice.

Aliaje de argint și aur. Argintul formează aliaje tip soluții solide cu aurul și paladiul, aliaje cu eutectic cu bismut, plumb, rodiiu, cupru, taliiu și aliaje tip combinații intermetalice cu celelalte elemente (Li, Be, Mg, Zn, Cd, Sn, Sb, Zr etc.). Aliajele de tip Ag—Sn—Mn se utilizează ca rezistențe electrice, cele de tip Ag—Mn—Al, denumite *silimanal*, la confecționarea de magneti permanenți, iar aliajele de tip Ag—Sn—Pb, Ag—Cd—Sn, Ag—Sn—Cu—Zn se folosesc în tehnica dentară.

Aurul formează aliaje binare de tip soluții solide cu argintul, cuprul, nichelul, paladiul și platina. Cu celelalte metale (Na, K, Al, In, Sn, Pb, Bi, Zn, Cd), aurul formează compuși intermediari.

Aliajele de Au—Ag se folosesc la confecționarea contactelor electrice și în telefonie, iar cele de tip Au—Pt—Ag—Cu în tehnica dentară. Aurul are o largă utilizare în tehnica bijuteriilor, prin aliere cu Cu și Ag. De exemplu aurul de 14 carate conține: 58% Au, 14—28% Cu, 4—28% Ag, iar aurul de 18 carate: 75% Au, 10—20% Ag, 5—15% Cu. Aliajul Au—Pd cu 10—20% Pd se numește *rotanium*.

Aliaje de zinc. Cu toate că zincul poate forma numeroase aliaje binare cu diferitele elemente, cele mai importante sînt *alamele* (Cu—Zn) și aliajele de tip Cu—Zn—Ni (v. aliajele de nichel). După modul de utilizare, aliajele de zinc se clasifică în:

- *aliaje de lagăre*, cele mai cunoscute aparținînd sistemului Zn—Al—Cu, uneori cu Pb și Sb;

- *aliaje pentru lipit*, avînd compoziția: 55% Sn, 25% Zn, 20% Cd, sau 63% Sn, 33% Zn, 1% Al;

- *aliaje pentru turnare sub presiune*, care sînt de tipul Zn—Sn—Cu sau Zn—Al—Cu. Pentru confecționarea monedelor se folosesc aliaje dure și rezistente la coroziune cu 1,2% Pb, 0,1% Cd, 0,1% Al, 0,01% Mg în rest Zn.

4.6. Amalgame

Un caz particular de aliaje sînt cele cu mercurul, denumite *amalgame*. Ele pot fi constituite din soluții lichide, soluții solide, compuși intermetalici sau amestecuri eterogene de compuși intermetalici în soluții de mercur. Amalgamele se produc prin simplul contact al metalelor cu mercurul la rece (metale alcaline, alcalino-pămîntase, aur, argint, platină etc.) sau la anumite temperaturi (aluminiiu, paladiu). Formarea lor are loc cu degajare de căldură, mai ales a celor cu metalele alcaline. În numeroase cazuri, în cadrul unui sistem M—Hg rezultă o suită de compuși intermetalici.

De exemplu, în cazul amalgamului de sodiu (fig. 4.10) au fost identificați compuși: NaHg₆, NaHg₄, NaHg, Na₃Hg₂, Na₅Hg₂, Na₃Hg. Amalgamele cu conținut mic de metal străin sînt lichide, iar cele cu conținut mare sînt solide, uneori cristalizate.

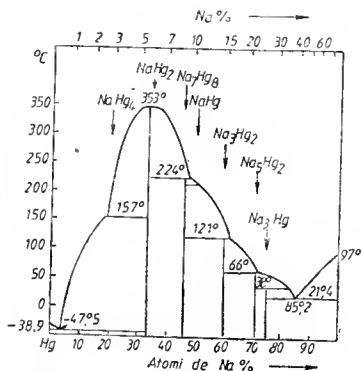


Fig. 4.10. Diagrama de echilibru a sistemului Hg-Na.

Prin încălzire, amalgamele se descompun în elemente, iar cele ale metalelor alcaline sau cu aluminiul sînt ușor alterabile în aer sau în apă. Depuse pe suprafața metalelor rezistente față de agenții chimici, acestea devin active. De exemplu, aluminiul care nu reacționează la rece cu apa, prin amalgamare o descompune cu degajare de oxigen. Explicația rezidă în faptul că amalgamele îndepărtează pelicula protectoare și aderentă de oxid. Metalele alcaline, prin amalgamare, devin reducători blînzi în mediu alcalin, iar amalgamele de plutoniu sînt piroforice.

5. Proprietăți magnetice ale metalelor și compușilor lor

5.1. Noțiuni generale

Pînă în prezent, în natură nu s-a observat nici un fel de exces de sarcini magnetice izolate, de exemplu un pol nord sau sud. În realitate, magnetismul își are originea în curenții electrici capabili să provoace cîmpuri magnetice prin intermediul cărora se efectuează interacțiunea magnetică. De aceea, la scară macroscopică magnetismul trebuie înțeles ca o formă specifică de interacțiune între curenți electrici, între curenți electrici și magneți sau numai între magneți. El este o proprietate generală a materiei și practic orice substanță prezintă proprietăți magnetice, într-o măsură mai mare sau mai mică, datorită mișcării continue a electronilor și nucleelor purtătoare de sarcini electrice, putînd fi clasificate în magnetism electronic și magnetism nuclear.

Magnetismul electronic este generat de mișcarea orbitală a electronilor din atomi și molecule, fiind caracterizat de momentul magnetic total (μ_j), dat de suma vectorială a momentelor orbitale (μ_l) și de spin (μ_s) a electronilor necuplați:

$$\mu_j = \mu_l + \mu_s$$

valoarea lui fiind cu cîteva ordine de mărime mai mare decît a magnetismului nuclear.

Magnetismul nuclear este caracteristic substanțelor conținînd nuclee atomice care au un număr impar de protoni cu momente magnetice diferite de zero și datorat mișcării de spin nuclear care poate lua valori de $1/2$ și multipli întregi ai acestei valori ($3/2$; 2 ; $5/2$ etc.).

Privit sub acest aspect, magnetismul atomilor și moleculelor apare ca rezultat al însumării, după anumite reguli, a momentelor magnetice de spin și orbital al electronilor și al nucleelor atomice.

Principalele noțiuni, mărimi și unități care se utilizează la studii proprietăților magnetice, pot fi clasificate în:

— *cîmp magnetic* (H), formă a materiei distinctă de substanță, caracterizată în fiecare punct prin forțele și momentele pe care le exercită asupra

unor corpuri magnetizate. Intensitatea lui se exprimă în *oersted* (Os) în sistemul CGS sau în amper pe metru (A/m) în SI;

— *inducție magnetică* (B), mărime vectorială care caracterizează câmpul magnetic într-un anumit mediu, respectiv fluxul magnetic pe unitatea de suprafață. Este egală cu produsul dintre permeabilitatea (μ) a mediului și intensitatea câmpului magnetic (H):

$$B = \mu H$$

Se exprimă în *gauss* (Gs) în sistemul CGS sau în *Tesla* (T) în SI;

— *inducție remanentă* (B_r), inducția care rămîne după magnetizarea la saturație;

— *magnetizație* (M), mărimea vectorială care se referă la starea de magnetizare a corpurilor, respectiv la momentul magnetic pe unitatea de volum. Se exprimă în amperi pe metru (A/m) în SI;

— *cîmp coercitiv* (H_c), intensitatea cîmpului magnetic care anulează inducția magnetică (magnetizarea). Se exprimă în aceleași unități ca și cîmpul magnetic;

— *permeabilitate magnetică absolută* (μ), mărimea care caracterizează proprietățile unui mediu. Este dată de raportul dintre inducția magnetică (B) și intensitatea cîmpului magnetic (H):

$$\mu = B/H$$

Unitatea de măsură în SI este *henry* pe metru (H/m);

— *susceptibilitatea magnetică* (χ), raportul dintre mărimea magnetizației (M) a unui mediu și intensitatea cîmpului magnetic (H):

$$\chi = M/H$$

Se exprimă în SI tot în *henry* pe metru (H/m). În tabelul 5.1 se dau susceptibilitățile magnetice ale elementelor;

— *momentul magnetic orbital al electronului* (μ) este rezultatul mișcării electronului pe una din orbitele staționare posibile, iar valoarea sa minimă este dată de *magnetronul Bohr-Procopiu* (μ_B);

$$\mu_B = eh/4\pi m_e$$

unde: e și m_e sînt sarcina respectiv masa electronului, iar h —constanta lui Planck.

Magnetismul corpurilor macroscopice poate fi clasificat în două forme de bază: *diamagnetismul* și *paramagnetismul*. La temperaturi critice (*punctul Curie* sau *punctul Néel*), la unele substanțe paramagnetice, apar forme de magnetism ordonat cum sînt: *feromagnetismul*, *antiferomagnetismul*, *ferimagnetismul* și *metamagnetismul*.

5.2. Forme de magnetism ale substanțelor macroscopice

Diamagnetismul. Substanțele diamagnetice au proprietatea de a prezenta o magnetizare de sens contrar, cînd asupra lor acționează un cîmp magnetic exterior, neomogen. Plasate într-un astfel de cîmp, ele se magne-

SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICĂ $\chi \cdot 10^{-6}$ c.g.s. la 18°C																	
H																	He
-197																	-19
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0,50	-1,0											-0,69	-0,49	-0,34			-72
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,55													-0,13	-0,90	-0,49	-0,57	-19,4
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,53	1,1		1,25	4,5	3,7	9,66	-0,56	1,1		-0,08	-0,15	-0,24	-0,30	-0,31	-0,32	-0,40	-28
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,20	-0,2		-0,45	2,34	0,93	2,5	0,50	1,1	5,4	-0,20	-0,18	-0,11	-0,026	-0,81	-0,46	-0,32	-43
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0,22	0,9		-0,11	0,84	0,25	0,33	0,05	1,04	1,10	-0,15	-0,19	-0,24	-0,12	-1,35			
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

tizează negativ, dispersează liniile de forță și sînt ușor respinse (fig. 5.1). Permeabilitatea substanțelor diamagnetice este practic independentă de temperatură și puțin mai mică decît unitatea, iar susceptibilitatea magnetică este negativă și mai mică decît zero ($\sim 10^{-6}$).

Mecanismul efectului diamagnetic poate fi explicat în felul următor: în cazul atomilor și ionilor în care mișcarea orbitală a electronilor din învelișuri se efectuează în așa fel încît momentele magnetice rezultate se anulează reciproc, introduși într-un cîmp magnetic exterior, sub acțiunea forței Lorentz, electronii atomilor se rotesc în jurul direcției intensității cîmpului (precesie Larmor). Curentul electric asociat acestei rotații produce un cîmp de sens contrar inducției magnetice.

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei și un fenomen universal mascat de alți factori. El este caracteristic substanțelor care posedă în structura lor numai electroni cuplați cu spini antiparaleli, cum sînt

Fig. 5.1. Dispersarea liniilor de forță ale unui cîmp magnetic de către o substanță diamagnetică.



gazele rare, azotul, apa, clorura de sodiu, majoritatea dielectricilor lichizi și solizi și unele metale (Be, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg). Substanțele supraconductoare se comportă ca materiale diamagnetice ideale, deoarece permeabilitatea și inducția lor sînt nule.

Paramagnetismul. Este proprietatea unor substanțe formate din ioni, atomi sau molecule cu momente elementare permanente, de a prezenta o magnetizare proporțională și de același sens cu intensitatea cîmpului magnetic care i se aplică. Plasate într-un cîmp magnetic, astfel de substanțe se polarizează pozitiv de circa un milion de ori mai puțin decît cele feromagnetice, concentrînd liniile de forță ale cîmpului magnetic (fig. 5.2). Permeabilitatea este supraunitară, dar apropiată de unitate, iar susceptibilitatea magnetică variază invers cu temperatura absolută. Originea momentelor elementare permanente poate fi orbitală (momente magnetice asociate mișcării orbitale a electronilor), de spin (momentele proprii de spin ale electronilor), sau mixtă (orbitală și de spin). Substanțele de acest gen, cu moment magnetic permanent, în care spinii electronilor și orbitelor dau un curent diferit de rezon, plasate într-un cîmp magnetic, tind să-și alinieze momentele elementare (individuale ale atomilor) paralel și în sensul cîmpului magnetic. Paramagnetismul este caracteristic atomilor, ionilor și moleculelor care posedă în structura lor un număr impar de electroni, deoarece spinul total al sistemului nu poate fi nul.



Fig. 5.2. Concentrarea liniilor de forță ale unui cîmp magnetic de către o substanță paramagnetică.

Printre aceștia se numără atomii liberi de metale alcaline, aluminiu, atomii și ionii liberi care posedă o pătură electronică parțial ocupată cum sînt cei ai elementelor tranziționale *d*, ai lantanoidelor și actinoidelor. Metalele, în special alcalinele și alcalino-pămîntoasele, prezintă o formă de paramagnetism dat de momentele de spin ale electronilor de conducție, independent de temperatură. Printre substanțele gazoase se numără oxigenul, ozonul, dioxidul de azot, iar printre cele lichide, acidul azotic. Multe substanțe paramagnetice posedă o temperatură critică (punctul Curie sau punctul Néel), sub care prezintă forme de magnetizare ordonată cum sînt: feromagnetismul, antiferomagnetismul, ferimagnetismul și metamagnetismul. Deasupra acestei temperaturi, ordinea magnetică dispăre și apar forme de magnetism dezordonat, paramagnetismul. Forme de magnetism ordonate:

Feromagnetismul este un caz particular de paramagnetism, întîlnit la substanțele cu permeabilitate magnetică foarte mare, de a prezenta, la temperaturi inferioare celei caracteristice (*punct Curie*), o magnetizație permanentă, chiar în absența cîmpului magnetic, și fenomenul de histererezis magnetic. Plasate într-un cîmp magnetic intens, substanțele feromagnetice sînt atrase puternic și dobîndesc o magnetizare permanentă, pozitivă, intensă și de același sens cu cîmpul (fig. 5.3). Fenomenul se datorește ordonării paralele a momentelor magnetice elementare ale unei părți din electronii atomilor din care sînt formate cristalele corpurilor feromagnetice (fig. 5.4). Această orientare a dipolilor magnetici elementari conduce la formarea în corpurile feromagnetice, a unor domenii magnetizate spontan (*teoria*

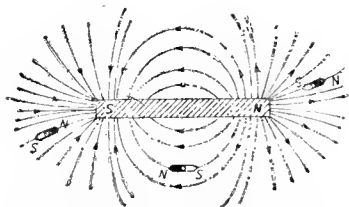
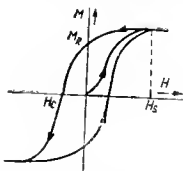


Fig. 5.3. Stringerea liniilor de forță la capetele unei bare feromagnetice plasată într-un câmp magnetic uniform.



Fig. 5.4. Ordonarea paralelă a momentelor magnetice ale electronilor atomici din structura unor cristale feromagnetice.

Fig. 5.5. Curba histerezis de variație magnetizației (M), în funcție de intensitatea câmpului magnetic (H), în cazul fierului moale: M_s — câmp de saturație; H_c — câmp coercitiv; M_R — intensitate de magnetizație remanentă.



lui P. Weiss). După cum s-a amintit, procesul de magnetizare al substanțelor feromagnetice are caracter ireversibil (fenomen de histerezis magnetic). Astfel, dacă se urmărește variația magnetizației (M) în funcție de intensitatea câmpului magnetic exterior (H), se obține o curbă caracteristică de creștere. Micșorând încet intensitatea câmpului magnetic, valoarea inducției magnetice nu descrește pe drumul de creștere, ci după o altă curbă (curba punctată), așa cum se arată în figura 5.5. Susceptibilitatea feromagnetică este pozitivă și variază cu câmpul magnetic, trecând printr-un maxim. Printre materialele care manifestă proprietăți feromagnetice se numără unele metale (Fe, Co, Ni, Gd, Dy) și aliaje ale acestora (Permalloy, Cunife, Cunico, Remalloy, Alni, Alnico), oxizi dubli de tipul spinelilor MO. Fe_2O_3 , unde $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg}$, sau de tip $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{19}$, unde $M = \text{Y, Gd}$, compuși intermetalici de mangan ($\text{MnAs, MnBi, Mn}_4\text{N, MnSb, MnB, Mn}_2\text{Gd}$), de crom (CrFe) și altele ($\text{CrO}_2, \text{CrBr}_3, \text{Cu}_2\text{Mn, Cu}_2\text{MnAl}$). În tabelul 5.2 se dau temperaturile critice ale unor cristale feromagnetice.

Antiferomagnetismul este un caz particular de paramagnetism, caracterizat prin faptul că atomii unor substanțe la o anumită temperatură critică (*punct Néel*) prezintă momente magnetice orientate în mod spontan, antiparalel, în absența unui câmp magnetic exterior (fig. 5.6). Deasupra punctului Néel, ele devin paramagnetice. Susceptibilitatea magnetică de ordinul 10^{-3} crește după temperatura critică și apoi scade brusc.

Fig. 5.6. Ordonarea antiparalelă a momentelor magnetice ale electronilor atomici din structura unor cristale antiferomagnetice.



Tabelul 5.2

Exemple de substanțe ferro-, antifero- și ferimagnetice.

Substanțe feromagnetice	Temperatura Curie, K	Substanțe antiferomagnetice	Temperatura Neel, K
Fe	1043	Cr	308
Co	1400	CrSb	723
Ni	631	Cr ₂ O ₃	307
Gd	292	Mn	100
Dy	85	MnO	116
Cu ₂ MnAl	710	MnS	160
CrO ₂	392	MnTe	307
CrBr ₃	37	MnF ₂	67
CrTe	339	FeF ₂	79
MnAs	318	FeCl ₂	24
MnBi	630	FeO	198
Mn ₄ N	743	CoCl ₂	25
MnSb	587	CoO	291
MnB	578	NiCl ₂	50
UH ₃	180	NiO	525
Substanțe ferimagnetice	Temperatura Curie, K	Substanțe ferimagnetice	Temperatura Curie, K
MgO.Fe ₂ O ₃	713	NiO.Fe ₂ O ₃	850
MnO.Fe ₂ O ₃	573	CuO.Fe ₂ O ₃	728
FeO.Fe ₂ O ₃	858	Gd ₅ Fe ₅ O ₁₂	564
CoO.Fe ₂ O ₃	793	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	560

Printre compuşii antiferomagnetici se numără manganul și unii compuşii ai săi (MnO, MnS, MnF₂, MnTe), cromul și unii compuşii ai săi (CrSb, Cr₂O₃), unii compuşii de fier (FeF₂, FeCl₂, FeO, FeCO₃), unii compuşii de cobalt (CoO, CoCl₂) și de nichel (NiO, NiCl₂). În tabelul 5.2 se dau punctele critice ale unor cristale antiferomagnetice.

Ferimagnetismul este un alt caz particular de paramagnetism întâlnit la ferite (oxizi dubli pe bază de Fe₂O₃), caracterizat prin aceea că o parte din momentele magnetice ale atomilor din rețea se orientează paralel într-un sens, iar cealaltă parte tot paralel în sens opus, dar de valori diferite. Apare astfel un magnetism rezultat prin diferența magnetizării celor două grupe orientate antiparalel, care poate fi privit ca un antiferomagnetism necompensat (fig. 5.7). Feritele prezintă o temperatură critică (*punct Curie*) deasupra căreia sînt paramagnetice și sub care sînt feromagnetice. Datorită rezistenței electrice mari, a conductibilității electrice reduse și a calităților magnetice, feritele își găsesc numeroase aplicații în electronică, electronică și telecomunicații.

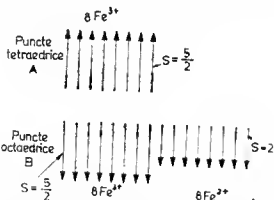


Fig. 5.7. Schema ordonării spinilor în magnetită ($FeO \cdot Fe_2O_3$), din care rezultă că momentele ionilor de fier (III) se anihilează reciproc, lăsînd numai momentele ionilor de fier (II).

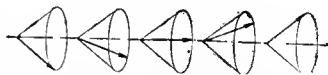


Fig. 5.8. Ordonarea elicoidală a momentelor magnetice elementare în jurul unui ax de simetrie al rețelei cristaline.

Metamagnetismul este o formă specifică de magnetism care se manifestă într-un domeniu de temperatură limitat, caracterizat prin aceea că, la unele substanțe, momentele magnetice elementare care pot fi considerate paralele prezintă un tip de ordonare cu caracter elicoidal, în jurul

unui ax de simetrie al rețelei cristaline, în care direcția lor se modifică cu un anumit unghi, de la un plan atomic la următorul (fig. 5.8). Crescând temperatura peste punctul critic, substanța devine paramagnetică, iar la temperaturi mai scăzute, feromagnetică. Metamagnetismul se întâlnește la unele săruri de fier și mangan, la unele aliaje cu mangan (MnAs , MnAu_2) și la unele lantanoide (Dy , Er , Ho etc.).

5.3. Utilizarea proprietăților magnetice la studiul structurii atomilor și moleculelor

Pe baza studiilor magnetochimice se pot obține informații cu privire la numărul de electroni necuplați, starea de oxidare și configurația electronică a atomilor și ionilor, iar în cazul compuşilor coordinativi și despre natura legăturii metal-ligand și tăria câmpului de liganzi. Pentru determinarea susceptibilității magnetice și apoi a momentului magnetic al electronilor, se folosesc procedee care pot fi clasificate în două grupe: *procedee bazate pe metoda Faraday*, care măsoară direct forța exercitată de un câmp magnetic neomogen asupra unui mic volum de substanță (aproape punctiform) suspendat, cu ajutorul unui fir de torsiune, în câmpul magnetic cu gradient constant; *procedee bazate pe metoda Gouy*, care măsoară forța integrată de-a lungul unui gradient mare de câmp, utilizând un volum mare de substanță de formă cilindrică, având plasat un capăt în partea centrală omogenă a câmpului magnetic, iar celălalt capăt în afara câmpului magnetic (fig. 5.9). Utilizând relația care dă valoarea momentului magnetic global (μ_{S+L}) al unui ion, când momentul unghiular orbital total (L) nu este cuplat cu momentul unghiular de spin total (S):

$$\mu_{S+L} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$$

se calculează valoarea momentului magnetic de „spin pur”, atunci când $L = 0$, nici un fel de orbital nefiind degenerat:

$$\mu = [4S(S+1)]^{1/2}$$

Deoarece $S = n/2$, unde n se referă la numărul electronilor necuplați, se poate scrie:

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2}$$

Această ecuație permite calcularea momentelor magnetice și stabilirea electronilor necuplați (tabelul 5.3) din structura unor atomi, ioni sau molecule (tabelul 5.4), pe baza cărora se pot stabili tipul de hibridizare și configurația electronică. Un bun exemplu îl constituie studiul unor ioni de fier (II) și (III) simpli și complecși (fig. 5.10).

— Spre deosebire de ionul de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, care nu posedă electroni celibatari, prezentînd diamagnetism și o hibridizare d^2sp^3 , ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

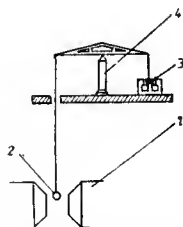


Fig. 5.9. Balanță magnetică Faraday verticală: 1 — electromagnet; 2 — probă; 3 — bobină de compensare; 4 — microbalanță.

Valorile momentelor magnetice ale substanțelor în funcție de numărul electronilor necuplați.

Numărul electronilor necuplați	Momentul unghiular de spin total, S	Momentul magnetic de spin al electronilor, μ
1	1/2	1,73
2	1	2,83
3	1 1/2	3,81
4	2	4,93
5	2 1/2	5,92

Tabelul 5.4

Momentele magnetice ale unor ioni de metale trezitionale 3d.

Elementul	Configurația învelișului electronic exterior	Ionul	Numărul electronilor necuplați	Momentul de spin, μ	
				Calculat	Determinat
Ti	$3d^2 4s^2$	Ti^{3+}	1	1,73	1,73
V	$3d^3 4s^2$	V^{3+}	2	2,83	2,75—2,85
		V^{2+}	3	3,88	3,80—3,90
Cr	$3d^5 4s^1$	Cr^{3+}	3	3,88	3,70—3,90
		Cr^{2+}	4	4,90	4,75—4,90
Mn	$3d^5 4s^2$	Mn^{3+}	4	4,90	4,90—5,00
		Mn^{2+}	5	5,92	5,65—6,10
Fe	$3d^6 4s^2$	Fe^{3+}	5	5,92	5,70—6,00
		Fe^{2+}	4	4,90	5,10—5,70
Co	$3d^7 4s^2$	Co^{3+}	4	4,90	5,10—5,70
		Co^{2+}	3	3,88	4,30—5,70
Ni	$3d^8 4s^2$	Ni^{2+}	2	2,83	2,80—3,50
Cu	$3d^{10} 4s^1$	Cu^{2+}	1	1,73	1,20—2,20

este paramagnetic, deși s-a realizat tot prin hibridizare d^2sp^3 , iar valoarea momentului magnetic corespunde la un electron necuplat;

— În cazul ionului complex $[FeF_6]^{3-}$, care prezintă un moment magnetic corespunzător existenței a 5 electroni necuplați în structura sa, obligă să se admită tot o hibridizare octaedrică, dar de tip sp^3d^2 .

În prezent, pentru determinarea numărului de electroni necuplați dintr-o substanță paramagnetică, se folosește o metodă modernă, a cărei sensibilitate ajunge pînă la 10^{-12} mol/l. Descoperită de Z a v o i s k y, în 1946, ea poartă numele de rezonanță electronică de spin (RES) sau rezonanță paramagnetică electronică (RPE).

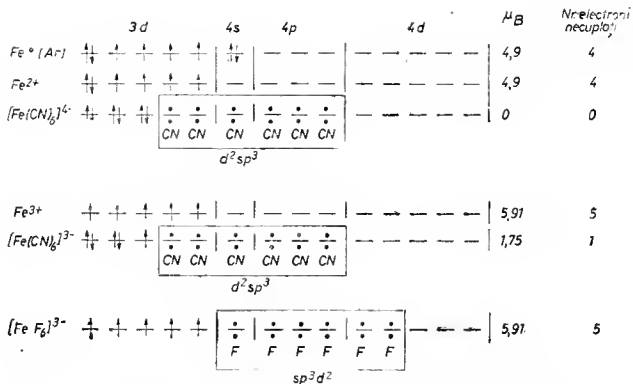


Fig. 5.10. Configurația electronică și tipul de magnetism al unor ioni de fier (II) și (III).

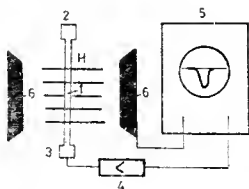
Conform acestei metode, dacă asupra unor nuclee atomice sau ioni posedând electroni necuplați, deci cu un moment magnetic (μ) diferit de zero, plasați într-un câmp magnetic constant (H), se aplică perpendicular un câmp de înaltă frecvență (ν), prin absorbție rezonantă de energie, acestea pot să oscileze atunci când frecvența perturbațiilor este apropiată sau coincide cu una din frecvențele proprii. Drept rezultat, la rezonanță, amplitudinea oscilațiilor crește foarte mult, prezentînd un maxim caracteristic. Condiția de rezonanță, respectiv energia cheltuită pentru promovarea unui electron din starea de joasă energie (E_1) într-o stare de energie înaltă (E_2), corespunzătoare inversării spinului, este dată de relația:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = gH\mu_0 = h\nu$$

în care g este factorul giromagnetic de scindare spectroscopică. Instalațiile de acest gen (fig. 5.11) utilizate în practică operează în regiunea 9000 — 36000 MHz ($\sim 3300 - 13000$ gauss). Spectrele corespund simple, alcătuite dintr-o singură linie sau prezintă structură superfină. Mărima absorbției,

Fig. 5.11. Schema de principiu a spectrometrului RES:

1 — tub cu proba de analizat; 2 — emițător de microunde; 3 — receptor; 4 — amplificator; 5 — oscilograf; 6 — câmp magnetic.



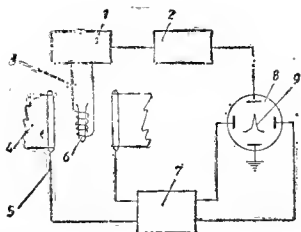


Fig. 5.12. Schema de principiu a spectrogra-
fului RMN:

1 — generator de înaltă frecvență; 2 — am-
plificator de detector; 3 — bobină de înaltă
frecvență; 4 — electromagnet; 5 — bobină
de modulare a cîmpului magnetic; 6 — proba
de analizat; 7 — generator de modulare a
cîmpului; 8 — oscilograf; 9 — semnal RMN.

respectiv înălțimea liniei dintr-un spectru RPE, este o măsură a numărului de electroni necuplați în probă.

În cazul substanțelor ce conțin nuclee atomice care au în structura lor un număr impar de protoni, deci cu momente magnetice diferite de zero, substanțe care manifestă proprietăți magnetice datorită mișcării de spin nuclear, care poate lua valori de $1/2$ și multipli întregi ai acestei valori ($3/2$; $5/2$; etc), se utilizează *rezonanța magnetică nucleară* (RMN), asemănătoare cu rezonanța electronică de spin, la care condiția de rezonanță nucleară este, de asemenea, analogă:

$$\Delta E = g_n \mu_n H = h\nu$$

unde g_n este factorul giromagnetic nuclear; μ_n — momentul magnetic de spin nuclear, iar ΔE — energia cheltuită pentru inversarea spinului nuclear. Instalațiile utilizate (fig. 5.12) și tehnica măsurătorilor sînt analoge cu cele descrise la metoda RES. Metoda se utilizează cu succes la studiul unor substanțe conținînd protoni (^1H) cînd se numește *rezonanță magnetică protonică* (RMP), cu carbon (^{12}C), fosfor (^{31}P), bor (^{11}B) și altele.

Spectrometria protonică ^1H —RMP furnizează informații structurale importante în cazul complexelor cu liganzi organici, cum sînt complexii cu β -dicetone, α -dioxime, fosfinocomplecși etc. Spectrometria ^{12}C —RMN a fost aplicată la studiul complexelor bis (dioximino) cobalt (III), a fosfinocomplexelor de metale tranziționale etc.

6. Structura substanțelor cristaline

Corpul solid omogen cu forme mai mult sau mai puțin perfecte, închizând între ele unghiuri cu o simetrie bine definită, se numește *crystal*.

Prin *simetrie* se înțelege repetarea regulată în spațiu, după anumite legi, a unor elemente ce constituie sau delimitează substanța cristalină (fețe, muchii, colțuri). Conform legilor simetriei, cristalele unei specii minerale, oricât de variate ar fi ca formă exterioară, prezintă întotdeauna aceeași simetrie, adică aceeași așezare a fețelor, muchiilor și colțurilor. Dintre legile cristalografiei morfologice reținem:

— *legea Euler-Descartes*, conform căreia prin intersecția a două fețe plane ale unui poliedru rezultă o muchie, iar din intersecția a trei sau mai multe fețe plane rezultă un colț al poliedrului;

— *legea constantei unghiurilor*, potrivit căreia unghiurile cuprinse între două fețe sau două muchii determinate la aceeași specie cristalină, dar la cristale diferite, rămân constante în condiții normale de presiune și temperatură.

Efectele de simetrie se produc totdeauna față de o axă de simetrie, plan de simetrie și centru de simetrie, prin operații de rotire, oglindire sau inversiune.

Direcția în jurul căreia elementele egale și identice ale unui cristal, prin rotire cu 360° , revin de n ori în poziție identică cu cea inițială se numește *axă de simetrie* (A) a cristalului (fig. 6.1).

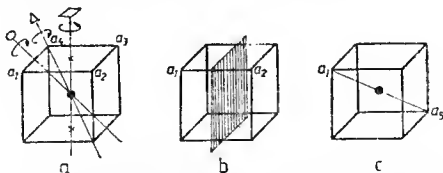






Fig. 6.1. Elemente de simetrie a cristalelor:

a — axă de simetrie; b — plan de simetrie; c — centru de simetrie.

Numărul care arată de câte ori cristalul coincide cu el însuși, în urma unei operații de rotire cu 360° în jurul axei de simetrie, se numește *ordinul* sau *gradul axei de simetrie*. Natura axelor de simetrie este prezentată în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1.

AXE DE SIMETRIE

AXE	UNGHIIURI DE ROTIRE CARE DETERMINA SIMETRIA	SIMBOL		
		Geometric	Numeric	Literal
BINARĂ (digoală)	$180^\circ, 360^\circ$		2	A^2
TERNARĂ (trigonală)	$120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$		3	A^3
CUATERNARĂ (tetragonală)	$90^\circ, 180^\circ, 270^\circ, 360^\circ$		4	A^4
HEXAGONALĂ	$60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ, 360^\circ$		6	A^6

Planul ce taie un poliedru cristalin în două părți egale, astfel încât față de plan una este imaginea în oglindă a celeilalte, se numește *plan de simetrie* (P).

Punctul situat în interiorul unui poliedru, față de care toate fețele, muchiile și colțurile sale sînt simetrice se numește *centru de simetrie* (C).

6.1. Structura internă a cristalelor

Caracteristica structurală univocă a corpurilor solide cristaline este alcătuirea lor internă dintr-o rețea spațială. Prin repetarea periodică de-a lungul a trei direcții care nu se găsesc în același plan, a unor unități distincte: atomi, ioni, grupe de atomi sau ioni, sau molecule, rezultă o *rețea cristalină* tridimensională. Altfel spus, ea este o schemă care arată cum sînt distribuite în spațiu particulele situate în fiecare nod al rețelei. Unitatea structurală ce stă la baza unei rețele cristaline, respectiv cea mai simplă porțiune dintr-o rețea spațială capabilă să dea o idee despre cristalul întreg, se numește *celulă elementară* (primitivă). Ea este definită de: numărul, poziția și felul particulelor constitutive, de lungimea muchiilor a , b , c ale paralelipipedului fundamental și de valoarea unghiurilor α , β , γ dintre axele acestuia (fig. 6.2). Sub acest aspect, rețelele cristaline pot fi definite

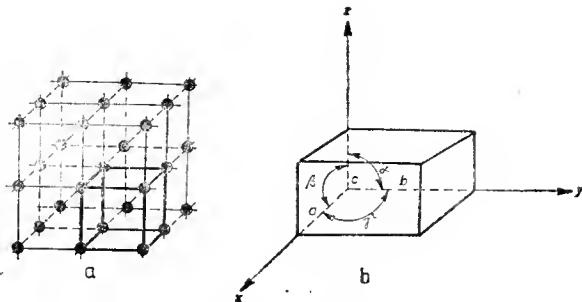


Fig. 6.2. Localizarea unei celule elementare într-o rețea cristalină tridimensională (a) și elementele care o definesc (b).








ca o succesiune de celule elementare identice între ele, care se repetă într-un spațiu cu trei dimensiuni. Numărul care se referă la numărul de atomi, molecule sau ioni din imediata vecinătate a unei particule constitutive dintr-o rețea cristalină se numește *număr de coordonare (NC)*.

Luând în considerare simetria formei lor, cristalele s-au grupat în 32 clase de simetrie posibile, iar Bravais a stabilit posibilitatea existenței a 14 tipuri distincte de rețele. După elementele de simetrie și în funcție de restricțiile impuse axelor și unghiurilor celulei convenționale, rețelele cristaline tridimensionale au fost grupate în 7 sisteme cristalografice: cubic, tetragonal, rombic, monoclinic, triclinic, hexagonal și trigonal (tabelul 6.2). De obicei, combinațiilor chimice simple le corespund sisteme cristaline cu simetrie înaltă (cubic, hexagonal). Cu cât acestea sînt mai complicate (compusi coordinați), simetria este mai scăzută, cristalizînd în sisteme cu simetrie mică. În particular, combinațiile diatomice (ca și elementele diatomice) nu cristalizează în sistemul triclinic.

6.2. Determinarea structurii cristaline

Pentru determinarea structurii cristaline este necesar un ansamblu foarte complex de operații, care au la bază fenomenele de difracție a radiațiilor X: Difracția radiațiilor X se produce atunci cînd un fascicul de radiații X paralel, monocromatic, interacționează cu substanțe cristaline (fig. 6.3). Acestea, avînd o structură reticulară, determină radiațiile X să sufere o difracție, dînd naștere la fenomene de interferență. În procesul de interacțiune, electronii atomilor din nodurile rețelei devin surse de unde electromagnetice sferice, care în unele direcții se amplifică, dînd maxime de interferență, iar în altele se sting, dînd minime de interferență. Pe baza acestui fenomen se determină structura și proprietățile substanțelor cristaline, folosind diferite procedee experimentale, cum sînt metoda Laue,

SISTEMELE CRISTALINE

SISTEMUL		Restricții asupra axelor și unghiurilor celulei convenționale	Numărul rețelelor în sistem	Simbolul rețelei
CUBIC		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3	P sau CS I sau c.v.c F sau c.f.c
PATRATIC (tetragonal)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	P, I
ROMBIC (ortorombic)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	P, C, I, F
MONOCLINIC		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2	P, C
TRICLINIC		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	P
ROMBOEDRIC (trigonal)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	1	R
HEXAGONAL		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	1	P

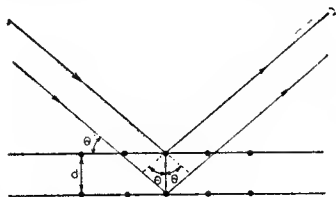


Fig. 6.3. Difrakția razelor X în cristale, după metoda Bragg.

metoda cristalului rotitor sau metoda pulberilor (Debye-Scherrer). Imagini de difracție se pot obține și cu fascicule de electroni, protoni sau neutroni.

După natura particulelor constitutive aflate în nodurile rețelelor și după natura forțelor de rețea, principalele tipuri de rețele cristaline se pot clasifica în rețele tridimensionale, rețele stratificate și catenare. Trecerea de la structuri tridimensionale ionice spre structuri stratificate, în lanțuri și în cele din urmă moleculare, are loc pe măsură ce se intensifică forțele de polarizare.

6.3. Tipuri de rețele cristaline tridimensionale

Rețelele tridimensionale pot fi: ionice, covalente sau atomice și moleculare.

Rețelele ionice conțin în noduri, ioni monoatomici sau ioni complecși anioni sau cationi, care alteruează în rețea, astfel încât din punct de vedere electric aceasta să fie neutră. Ca rezultat al interacțiunii prin forțe electrostatice puternice, între particule se stabilesc legături ionice. Din cauza polarizării mutuale dintre ioni, acestea au întotdeauna și un caracter parțial de covalență. Substanțele cristaline ionice prezintă caracter saliu, separă cristale din soluții, au temperaturi de topire și de fierbere ridicate, ele scăzând odată cu creșterea razelor ionilor, sînt solubile în solvenți polari (în special apă) și greu solubile în solvenți nepolari. În soluție sau în topitură au conductivitate electrică mare și prezintă moment de dipol permanent mare ($\mu > 5$), care determină efecte de polarizare electrică deosebit de puternice.

Principalele prototipuri de rețele ionice tridimensionale sînt prezentate în continuare.

Clorura de cesiu (CsCl), o rețea cubică centrată intern, cu coordinare 8:8, în care ionii de Cs^+ ocupă colțurile unui cub, iar cei de Cl^- sînt situați în centrul cubului sau invers (fig. 6.4). În astfel de rețea mai cristalizează: CsBr , CsI , TlCl , TlBr , CsCN , TlCN etc.

Clorura de sodiu (NaCl), o rețea cubică alcătuită din așezarea alternativă a ionilor de Na^+ și Cl^- , cu coordinare 6:6, în care ionii de Na^+ ocupă colțurile și centrul fețelor unui cub, alcătuiind o rețea cubică cu fețe centrate (c.f.c.), iar cei de Cl^- ocupă mijlocul muchiilor și centrul cubului (fig. 6.5). În astfel de rețea cristalizează hidrurile și majoritatea halogenurilor metalelor alcaline, oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile metalelor alcalino-pămîntoase (cu excepția beriliului), compusi intermetalici, galena (PbS) și minerale izostructurale cu ea, *altaitul* (PbTe), *alabandina* (MnS).

Fluorina (CaF_2), o rețea cubică, cu coordinare 8:4, în care ionii de Ca^{2+} alcătuiesc o rețea cubică cu fețe centrate, iar cei de F^- sînt localizați în centrul a opt subcuburi în care este divizată celula elementară. Calciul

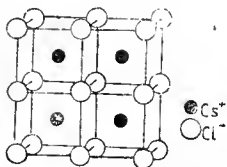


Fig. 6.4. Rețea cristalină a clorurii de cesiu (CsCl).

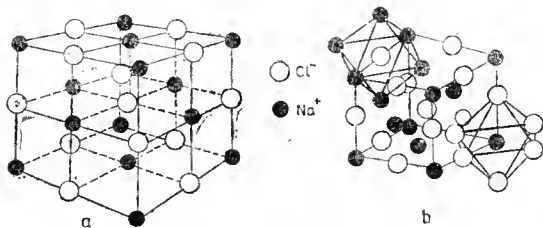


Fig. 6.5. Rețeaua cristalină a clorurii de sodiu:

a — situarea ionilor de Na^+ și Cl^- în rețea; b — coordonarea octaedrică a ionilor componenți.

este coordonat de 8 ioni de fluor, iar fluorul de 4 ioni de calciu în colțurile unui tetraedru (fig. 6.6). În astfel de rețele cristalizează numeroase dihidruuri de lantanoide (LaH_2 , CeH_2 , PrH_2 etc.), dioxizi de actinoide (ThO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 , CmO_2), difluoruri (CaF_2 , SrF_2 , RaF_2 , CdF_2 , HgF_2 etc.) compuși intermetalici și alții.

Antifluorina provine din rețeaua fluorinei, prin interschimbarea ionilor pozitivi cu cei negativi. Are coordonare 4:8. În astfel de rețele cristalizează oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile elementelor alcaline, combinații intermetalice și altele.

Rutilul (TiO_2), o rețea pătratică cu coordonare 6:3, în care fiecare ion de Ti^{4+} este înconjurat octaedric de 6 ioni de O^{2-} situați într-o rețea hexagonală compactă, iar fiecare ion O^{2-} este înconjurat de trei ioni de Ti^{4+} , situați în același plan, după un aranjament triunghiular (fig. 6.7). În rețeaua rutilului cristalizează numeroși dioxizi (GeO_2 , PbO_2 , SnO_2 , VO_2 , NbO_2 , RuO_2 , IrO_2 etc.), difluoruri (MgF_2 , CrF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 , ZnF_2 , CdF_2) și unii oxizi dubli.

Trioxidul de reniu (ReO_3), rețea cubică cu reniul octacoordinat (fig. 6.8) și coordonare 6:2. În acest tip de rețea cristalizează WO_3 (distorționat), MoF_3 , TaF_3 , NbF_3 , ScF_3 , TaO_2F .

Trifluorura de lantan (LaF_3), rețea hexagonală ionică, în care fiecare ion de La^{3+} este coordonat de cinci ioni de F^- echidistanți, situați în virfurile unei bipiramide trigonale. Totodată, fiecare ion de La^{3+} este înconjurat și de șase ioni de fluor coordonați după o prismă trigonală, la o distanță ușor mai mare decât primii. Astfel, structura LaF_3 poate fi tratată ca o tranziție între o rețea

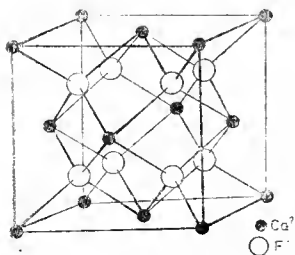


Fig. 6.6. Rețeaua cristalină a fluorurii de calciu (CaF_2).

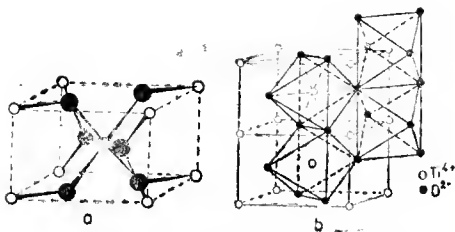


Fig. 6.7. Rețeaua cristalină a rutilului (TiO_2):
 a — situarea ionilor în celula elementară; b — coordonarea octaedrică a titanului.

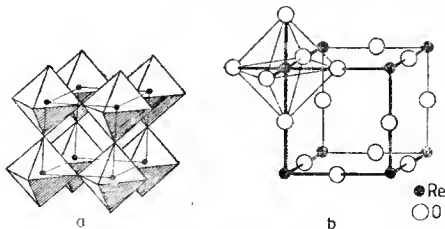


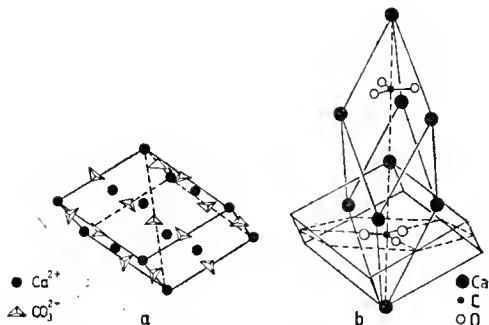
Fig. 6.8. Rețeaua cristalină a trioxidului de reniu (ReO_3):
 a — situarea octaედrelor ReO_6 în colțurile celulei elementare cubice; b — coordonarea octaedrică a reniului.

cu coordinație cinci, spre una cu coordinație mai mare (9), dar nu cu o structură stratificată, cum se credea. În această rețea cristalizează trifluoruri de lantanoide (LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3) și trifluoruri de actinoide (AcF_3 , UF_3 , NpF_3 , PuF_3 , AmF_3).

Trifluorura de ytriu (YF_3), rețea ortorombică cu coordonare 8(+1) a ytriului, avînd un atom de fluor la o distanță mai mare. Se întîlnește la BiF_3 , trifluorurile unor lantanoide (SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 , TbF_3 , DyF_3 , HoF_3 , ErF_3 , TmF_3 , YbF_3 , LuF_3) și la BkF_3 , CfF_3 .

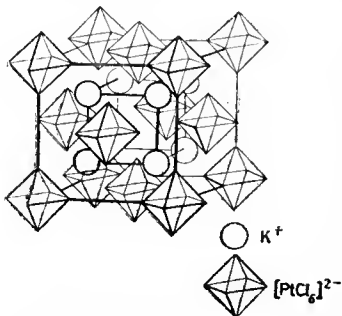
Triclorura de uraniu (UCl_3), rețea hexagonală cu coordonare 9 a uraniului, se întîlnește la unele tricloruri și tribromuri de lantanoide (LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , PmCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 , GdCl_3 , LaBr_3 , CeBr_3 , PrBr_3) și de actinoide (AcCl_3 , UCl_3 , NpCl_3 , PuCl_3 , AmCl_3 , AcBr_3 , UBr_3 , $\alpha\text{-NpBr}_3$).

Diclorura de plumb (PbCl_2), rețea rombică cu coordonare 9:4 (fig. 22.3), în care fiecare ion de Pb^{2+} este înconjurat de 9 ioni de Cl^- , dintre care șase sînt situați în virfurile unei prisme trigonale, iar ceilalți trei pe fețele prismei, ușor deplasați de centrele acestora. Nu sînt stratificați și au un pronunțat caracter ionic. Astfel de rețele adoptă: SrBr_2 , BaCl_2 , BaBr_2 , BaI_2 , $\alpha\text{-PbF}_2$, PbCl_2 , SnCl_2 , SnBr_2 , EuCl_2 , SmCl_2 .



Calcita (CaCO_3), o rețea romboedrică alungită, cu ionii de calciu în colțuri, constituită după simetria NaCl , în care ionii de Cl^- au fost înlocuiți cu CO_3^{2-} , iar cei de Na^+ cu ioni de calciu (fig. 6.9). Ionii CO_3^{2-} au o dispoziție planară. În astfel de rețea mai cristalizează și alți carbonați (MgCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3), unii azotați (LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3) și borați (ScBO_3 , YBO_3).

Hexafluoroplatinatul (IV) de potasiu ($\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$) are o rețea de tip antifluorină, în care ionii complecși $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ alcătuiesc o rețea cubică cu fețe centrate, iar ionii de K^+ ocupă colțurile cubului interior (fig. 6.10).



Rețele covalente sau atomice. Aceste rețele conțin în noduri fie atomi identici (*rețele homonucleare*), fie atomi diferiți (*rețele heteronucleare*) uniți prin legături covalente puternice. Structurile covalente conferă substanțelor care adoptă astfel de rețele, o serie de proprietăți caracteristice cum sînt: duritate mare, puncte de topire înalte, diamagnetism, polarizabilitate redusă, conductibilități termice și electrice mici, tendința de a prezenta proprietăți semiconductoare. Cele mai reprezentative prototipuri de rețele atomice tridimensionale sînt date în continuare.

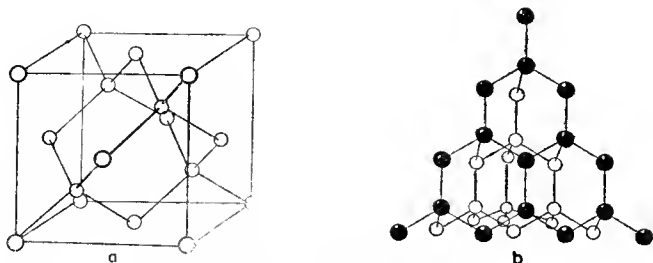


Fig. 6.11. Structura diamantului:

a — celula elementară; b — construcția tetraedrică a rețelei.

Diamantul, o rețea cubică în care fiecare atom de carbon este înconjurat tetraedric de alți patru atomi de carbon (fig. 6.11). Legăturile puternice covalente și orientarea tetraedrică fac ca diamantul să prezinte proprietăți deosebite: duritate maximă 10 în scara Mohs, indice de refracție foarte mare, incolor, transparent, strălucitor și puternic refringent, punct de topire înalt ($\sim 2000^\circ\text{C}$) și altele, care îl situează la antipod față de varietatea stratificată (grafit). În rețea de acest gen mai cristalizează siliciul și germaniul.

Blendă (ZnS), rețea cubică de tipul diamantului, în care o parte din atomii de carbon au fost înlocuiți cu atomi de zinc, iar cealaltă parte cu atomi de sulf, coordonarea fiind 4:4, păstrându-se simetria tetraedrică (fig. 6.12). În rețea de tip blendă cristalizează oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile de beriliu și de zinc, halogenurile de cupru (I), iodura de argint, iar dintre minerale metacinnabaritul (HgS).

Würtzita (ZnS), rețea hexagonală compactă cu atomii arânduiți după o simetrie tetraedrică și coordinare 4:4 (fig. 6.13). Ea rezultă printr-o translație a atomilor în stratul paralel cu planele compacte. În rețea de tip würtzită mai cristalizează oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile de beriliu și de zinc, care sînt dimorfe.

Corindonul ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), rețea romboedrică ce conține 8 grupări Al_2O_3 , are coordinare 6:4 în care atomii de oxigen sînt aranjați într-o structură hexagonal-compactă, iar cei de aluminiu ocupă $2/3$ din golurile octaedrice, astfel că fiecare ion de aluminiu este înconjurat octaedric de 6 ioni de oxigen, iar fiecare ion de oxigen de 4 ioni de aluminiu (fig. 6.14). În acest tip de rețea mai cristalizează și alți oxizi cum sînt: $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, In_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Rh_2O_3 .

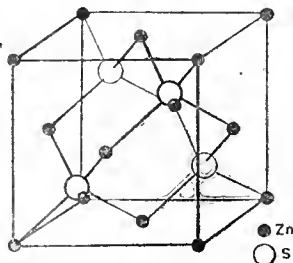


Fig. 6.12. Rețeaua cristalină a blendei (ZnS).

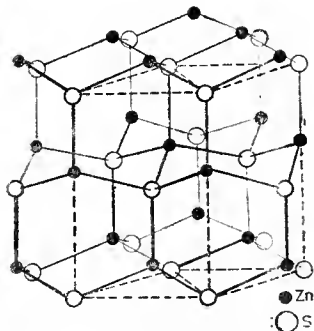


Fig. 6.13. Rețeaua cristalină a würtzitei (ZnS).

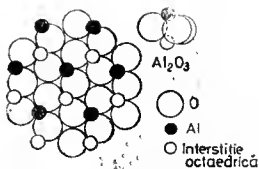


Fig. 6.14. Rețeaua cristalină a corindonului (α -Al₂O₃).

Structură de tip $A-M_2O_3$, hexagonală cu ionul metalic heptacoordinat, este caracteristică lantanoidelor de la lantan la samariu.

Structură de tip $C-M_2O_3$, cubică, cu ionul metalic hexacoordinat, în care aranjamentul celor șase ioni de oxigen este foarte neobișnuit, existând două tipuri de poziții neechivalente. În fiecare din ele, oxigenul ocupă șase din cele opt vîrfuri ale unui cub. Astfel, în primul tip pozițiile vacante sînt situate la capetele diagonalei unui fețe, pe cînd în cel de-al doilea tip acestea sînt situate la capetele unei diagonale a cubului. Este caracteristică pentru oxizii de galiu, indiu, taliu, scandiu, ytriu, mangan, lantanoide (de la ceriu la lutețiu) și unele actinoide (plutoniu, americium, curiu).

Nichelina (NiAs), rețea hexagonală cu coordinare 6:6, în care atomii de arsen sînt aranjați după o simetrie hexagonal-compactă, iar cei de nichel ocupă golurile octaedrice (fig. 6.15). Dintre compuşii care adoptă rețeaua nichelinei se menționează: stibiuri (TiSb, CrSb, MnSb, FeSb, CoSb, NiSb), sulfuri (TiS, VS, NbS, CrS, FeS, CoS, NiS), seleniuri (TiSe, VSe, CrSe, FeSe, CoSe, NiSe), telururi (TiTe, VTe, MnTe, FeTe, CoTe, NiTe, CrTe), iar dintre minerale *pirotina* (Fe_{1-x}S).

Pirita (FeS₂), rețea cubică ce reamintește pe cea a clorurii de sodiu, în care grupe biatomice de S₂, unite între ele printr-o legătură covalentă, ocupă, alternativ cu atomii de fier, nodurile unei rețele cubice centrate, întocmai ca ioni de Na⁺ în NaCl, realizînd o coordinare 6:6 (fig. 6.16). Printre substanțele care adoptă rețeaua piritei se menționează: MnS₂, RuS₂, RhS₂, OsS₂, CoS₂, NiS₂, MnTc₂, RuTc₂, OsTc₂ etc.

Rețele moleculare. Rețelele moleculare apar odată cu creșterea forțelor de polarizare și a stării de oxidare a elementelor, a caracterului covalent, cînd rezultă molecule care își mențin forma lor, chiar și în stare cristalină. Ele sînt constituite din molecule bi- sau poliatomice, ori din molecule covalente, neutre din punct de vedere electric și saturate din punct de vedere al valenței atomilor, situate în nodurile rețelei după o anumită simetrie și unite prin forțe van der Waals. Avînd energie de rețe-

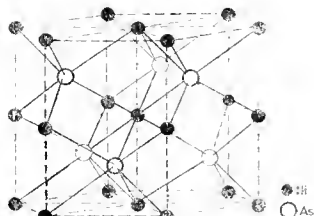


Fig. 6.15. Rețeaua cristalină a nichelinei (NiAs).

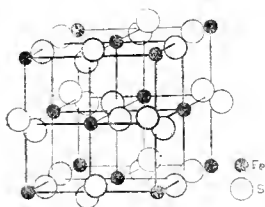


Fig. 6.16. Rețeaua cristalină a piritei (FeS₂).

mică, astfel de cristale cu rețele moleculare prezintă unele proprietăți caracteristice: duritate foarte mică, puncte de topire și călduri latente de topire joase, nu conduc curentul electric fiind dielectrice precum și izolatori termici. Cristalele nepolare se dizolvă de preferință în solvenți nepolari, iar cele polare în solvenți polari. Pentru ele, stratificarea este mai puțin caracteristică.

În afară de exemplele tipice de rețele moleculare întâlnite în chimia nemetalelor, cum sînt rețelele gazelor rare (Ne, Ar, Kr, Xe) care în stare solidă cristalizează în rețele cubice centrate, ori alc cristalelor de iod în care moleculele de diiod se găsesc în nodurile unei rețele ortorombice, în toate cazurile coeziunea cristalelor fiind asigurată prin forțe van der Waals, se cunosc numeroase exemple și din domeniul chimiei metalelor:

Tribromura de aluminiu (AlBr_3), chiar în stare cristalină, prezintă o rețea romboedrică, conținînd molecule dimere Al_2Br_6 formate din două tetraedre cu o muchie comună (fig. 6.17). În mod asemănător se prezintă și AlI_3 , GaBr_3 , GaI_3 , InBr_3 și InI_3 . De asemenea, este dimer în stare solidă și de vapori și AuCl_3 , avînd aurul tetracoordinat.

Tetraiodura de staniu (SnI_4), o rețea cubică în care moleculele tetraedrice de SnI_4 , două cite două, ocupă alternativ poziții în patru din cele opt subcuburi în care este divizată celula elementară. Coeziunea rețelei este realizată prin forțe van der Waals (fig. 6.18). Rețele asemănătoare prezintă și GeI_4 , TiBr_4 și TiI_4 .

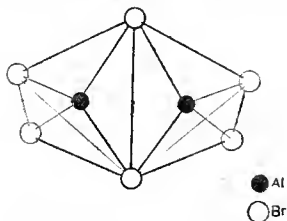


Fig. 6.17. Structura moleculei de $(\text{AlBr}_3)_2$.

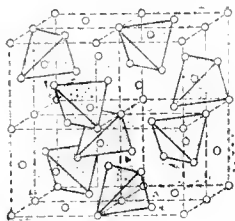


Fig. 6.18. Structura rețelei moleculare a tetraiodurii de staniu (SnI_4).

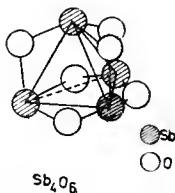


Fig. 6.19. Structura moleculei de hexaoxid de tetraantimoniu (Sb_4O_6).

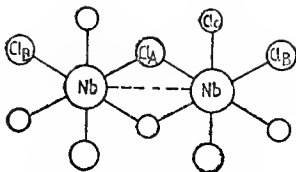


Fig. 6.20. Structura moleculelor de (NbCl_5)₂.

Hexaoxidul de tetraantimoniu (Sb_4O_6), o rețea cubică de tipul diamantului, în care atomii de carbon sînt înlocuiți cu molecule distincte de Sb_4O_6 de tip ciclic, urotropinic, cu cei patru atomi de stibiu situați în vîrfurile unui tetraedru (fig. 6.19). Coeziunea rețelei este asigurată prin forțe van der Waals.

Pentaclorura de niobiu (NbCl_5), în stare cristalină, prezintă rețea moleculară cu simetrie monoclinică, fiecare celulă elementară fiind alcătuită din 6 unități dimere ($\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$). În moleculele dimere, atomii de clor ocupă colțurile a doi octaedri ușor deformați, uniți printr-o muchie comună, iar atomii de niobiu se află în centrele lor (fig. 6.20). În total, o moleculă dimeră conține trei perechi de atomi de clor neechivalenți. Rețele analoge prezintă și TaCl_5 , TaBr_5 , TaI_5 , MoCl_5 cu simetrie rombică. În stare de vapori monomerii acestor pentahalogenuri au o structură de bipiramidă trigonală.

Halogenurile de mercur (I) (Hg_2X_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sînt un caz particular de rețele moleculare. Rețelele tetragonale sînt alcătuite din molecule liniare $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$. În realitate, în cristal, fiecare atom de mercur, deoarece, este suficient de aproape de alți patru atomi de halogen din moleculele vecine de Hg_2X_2 , realizează o coordinație octaedrică deformată (fig. 6.21).

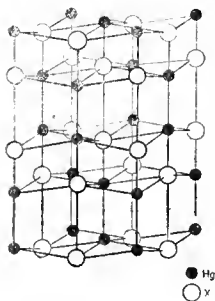


Fig. 6.21. Structura tetragonală a rețelelor moleculare de halogenuri de mercur (I) (Hg_2X_2).

6.4. Rețele stratificate

Rețelele stratificate sînt alcătuite din planuri bidimensionale infinite, uneori formate din mai multe straturi, orientate paralel. În cadrul straturilor atomii componenți sînt legați covalent sau covalent-ionic, iar între straturi se stabilesc legături slabe de tipul van der Waals sau legături de hidrogen, în unele cazuri fiind prezente anumele tipuri de legături (*brucitul* $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Rețelele stratificate presupun o puter-

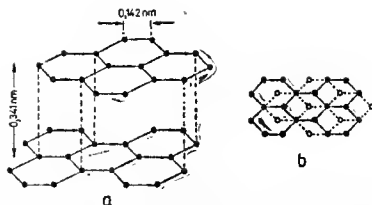


Fig. 6.22. Rețea hexagonal-stratificată în care cristalizează grafitul:

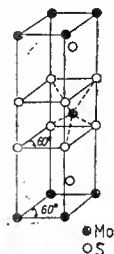
a — secțiune longitudinală; b — secțiune transversală.

nică polarizare și apar în special la compuşii metalelor tranzitionale ai căror ioni nu au structură electronică de gaz rar.

Rețele stratificate cu legături van der Waals. Aceste structuri, în general, imprimă substanțelor o serie de proprietăți caracteristice: clivaj bun, durități mici, moi, proprietăți lubrifiante etc.

Grafitul este prototipul cel mai caracteristic de rețea stratificată cu legături van der Waals, care se remarcă prin clivaj bazal perfect, duritate foarte mică (1 în scara Mohs), moale, lubrifiant, bun conducător electric. Prezintă o rețea hexagonală cu atomii situați în planuri paralele, uniți între ei prin legături covalente cu caracter de $1/3$ legătură dublă, planurile paralele fiind deplasate în așa fel, încât fiecare atom dintr-un plan se regăsește situat în centrul hexagonului din planul următor (fig. 6.22).

Fig. 6.23. Segment romboedric din rețeaua hexagonală stratificată a molibdenitei (MoS_2).



Disulfura de molibden (MoS_2), hexagonală stratificată, cu coordinare 6:3, în foi care clivează în lame foarte fine perpendicular pe axa principală, este formată dintr-o succesiune de planuri formate din fișii de atomi de molibden prinse între fișii de atomi de sulf, astfel că fiecare atom de molibden este plasat în centrul a șase atomi de sulf dispuși în colțurile unei prisme trigonale (fig. 6.23). Legăturile în plan au caracter covalent, iar între strate sînt forțe van der Waals, dovadă stratificația, clivajul

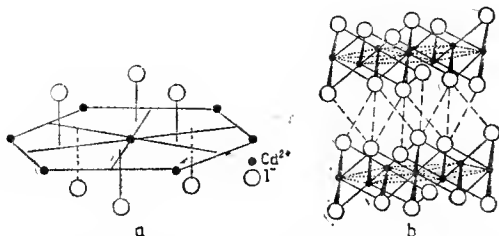


Fig. 6.24. Rețeaua hexagonal-stratificată a iodurii de cadmiu (CdI₂):

a — plasarea ionilor de cadmiu între straturi de ioni de iod; *b* — poziția planurilor paralele în cadrul rețelei.

bazal, proprietățile lubrifiante, bun conducător de tip *n* sau *p*. Astfel de rețele prezintă și NbS₂, WS₂.

Diiodura de cadmiu (CdI₂), rețea hexagonală, stratificată cu coordinare 6:3, în care ionii de cadmiu sînt plasați între două straturi de ioni de iod, astfel încît fiecare ion de cadmiu este înconjurat octaedric de șase ioni de iod, cîte trei din fiecare strat. Astfel de planuri paralele formate din trei straturi, unul de ioni de cadmiu între două straturi de ioni de iod, alternează în rețea, legătura iod-iod datorîndu-se forțelor van der Waals (fig. 6.24). În acest tip de rețea cristalizează numeroase substanțe:

- *disulfuri*: SnS₂, TiS₂, ZrS₂, HfS₂, TaS₂, ReS₂, PtS₂;
- *dihidroxizii din grupa brucitei*: Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Fe(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Cd(OH)₂;
- *dihalogenuri*: MgBr₂, SrBr₂, MgI₂, CaI₂, GeI₂, PbI₂, TiCl₂, TiI₂, VCl₂, MnI₂, FeI₂, CoI₂, FeBr₂, CoBr₂, NiBr₂, ZnI₂, CdBr₂;
- *seleniuri* (TiSe₂, ZrSe₂, VSe₂, PtSe₂), *telururi* (TiTe₂, PdTe₂, PtTe₂) și altele.

Anti-CdI₂, rețea hexagonală stratificată cu coordinare 3:6, proprie Ti₂S, Cs₂O. Provine din rețeaua iodurii de cadmiu prin interschimbarea ionilor pozitivi cu cei negativi.

Diclorura de cadmiu (CdCl₂), o rețea romboedrică stratificată, cu coordinare 6:3, similară cu diiodura de cadmiu, de care se deosebește prin faptul că prezintă o simetrie cubică (fig. 6.25). Astfel de rețea adoptă unele *disulfuri* (NbS₂, TaS₂) și *dihalogenuri* (MgCl₂, FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, NiI₂, ZnBr₂, CdCl₂).

Triiodura de bismut (BiI₃), o rețea romboedrică stratificată, cu coordinare 6:2, în care atomii de iod au un aranjament hexagonal-compact, iar bismutul este hexacoordinat (fig. 6.26). În acest tip de rețea cristalizează: SbI₃, ScCl₃, TiCl₃, TiBr₃, VCl₃, FeCl₃, FeBr₃, CrBr₃.

Triclorura de crom (CrCl₃), o rețea romboedrică stratificată, analoagă cu CdCl₂ dar distordionată, cu coordinare 6:2 și simetrie cubică. În acest tip de rețea mai cristalizează AlCl₃, InCl₃ și TiCl₃.

Tribromura de plutoniu (PuBr₃), rețea ortorombică, stratificată, în care metalul este octacoordinat. În această rețea cristalizează unele triha-

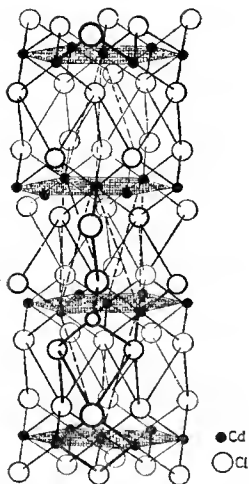


Fig. 6.25. Rețeaua romboedrică stratificată a clorurii de cadmiu (CdCl_2).

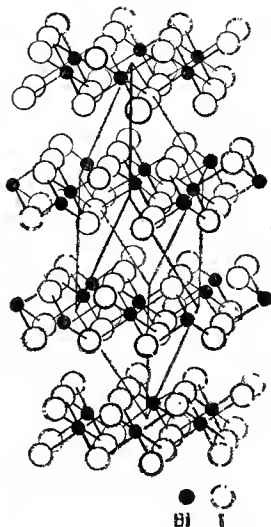


Fig. 6.26. Rețeaua romboedrică stratificată a triiodurii de bismut (BiI_3).

logenuri de lantanoide (NdBr_3 , SmBr_3 , LaI_3) și de actinoide ($\beta\text{-NpBr}_3$, PuBr_3 , AmBr_3 , UI_3 , NpI_3 , PuI_3 , AmI_3 , CmBr_3).

Rețele stratificate cu legături de hidrogen. În afară de exemplele binecunoscute din chimia nemetalelor, a rețelilor de apă solidă (gheață), acidul ortoboric și altele, din domeniul chimiei metalelor, se remarcă următoarele prototipuri de rețele:

Hidrargilita ($[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$), rețea cu structură monoclinică stratificată, tipică, alcătuită din straturi alternative de $\text{Al}(\text{OH})_3$, în care atomii de aluminiu sînt intercalați între două straturi formate din grupe OH^- , astfel încît fiecare atom de aluminiu să fie înconjurat de șase atomi de oxigen, cîte trei din fiecare strat. Totodată, fiecare atom de oxigen al unui strat se sprijină pe un atom identic al stratului vecin (fig. 6.27). Legăturile între straturi se realizează prin intermediul grupelor hidroxil, unite prin legături de hidrogen $\text{O-H} \dots \text{O}$.

Brucitul ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), rețea hexagonal stratificată, analoagă cu a iodurii de cadmiu, în care grupele oxidrilice realizează o împachetare hexagonal-compactă. Atomii de magneziu care ocupă interstițiile octaedrice ale acestui pachet sînt înconjurați de șase ioni OH^- , cîte trei din cele două fișii de oxidrili, în care sînt prinși ioni de magneziu. La rîndul

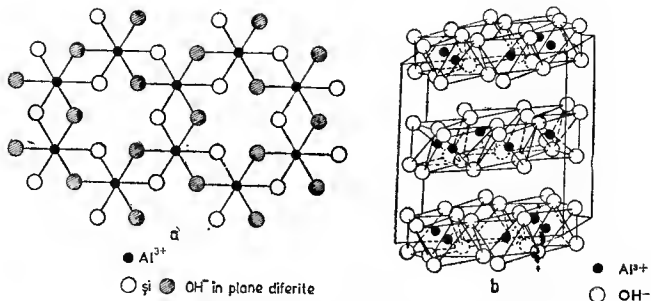


Fig. 6.27. Structura hidargilitei — $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$:
a — situarea atomilor componenți în planuri diferite; b — rețeaua hexagonal-stratificată.

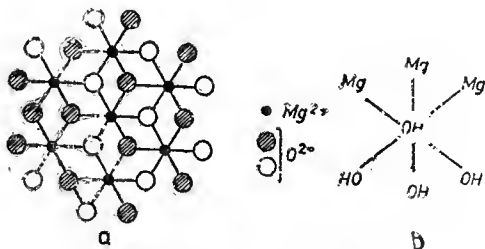


Fig. 6.28. Structura brucitului — $\text{Mg}(\text{OH})_2$:
a — împachetarea hexagonal-compactă a ionilor de magneziu de către grupele oxidrilice; b — hexacoordinația ionilor de hidroxil.

lor, ionii OH^- sînt și ei hexacoordinați de trei ioni de magneziu din stratul propriu și de trei grupe OH^- din stratul adiacent (fig. 6.28). Legăturile între straturi sînt atît de tip van der Waals cît și prin punți de hidrogen. Rețele analoge prezintă și alți hidroxizi: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ și $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Boehmitul — $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, rețea rombică, alcătuită din grupări octaedrice AlO_6 , care formează lanțuri între care legătura se realizează prin cîte un colț comun al octaedrelor (fig. 6.29). Aceste asociații conduc la formarea de strate duble între care legătura se menține prin punți de hidrogen în zigzag. Datorită acestei structuri, prezintă un clivaj perfect.

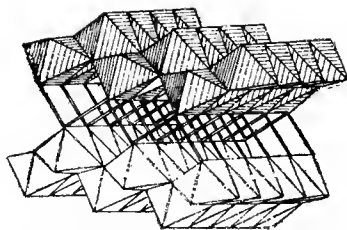


Fig. 6.29. Structura rețelei rombigice a boehmitului — $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$.

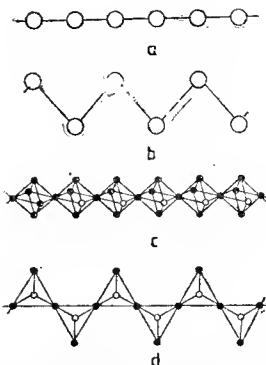


Fig. 6.30. Structuri catenare :
a — lanțuri în linie dreaptă; *b* — lanțuri în zigzag; *c* — lanțuri formate din octaedre nnite prin virfuri; *d* — lanțuri formate din tetraedre unite prin virfuri.

6.5. Structuri catenare (în lanț)

Rețelele a uumeroase substanțe cristaline siut alcătuite din lanțur infinite de atomi sau unități tetraedrice, octaedrice, de antiprisme, dodecaedre etc., unite prin legături covalente. Lanțurile de atomi pot fi în linie dreaptă, lanțuri plane în zig zag, uneori răsucite ca o elice în jurul unui ax (lanțuri elicoidale), în formă de lanțuri duble sau de benzi, cu atomii situați în același plan sau în planuri diferite. Atunci când lanțurile sînt constituite din tetraedre, octaedre etc., aceste unități structurale se uuesc prin virfuri, laturi sau fețe opuse (fig. 6.30). Structurile catenare, de regulă, conferă substanțelor o serie de proprietăți caracteristice. Astfel cele cu structuri în lanțuri prezintă aspect fibros, uneori de ace fine mătăsoase, iar cele cu structură sub formă de benzi clivează perfect.

Structuri eu lanțuri liniare. La uemetale astfel de structuri sînt caracteristice sulfurii plastic, seleniului sticlos și altora. Dintre combinațiile metalelor se meușionează :

Cianura de argint (AgCN)_n, rețea hexagonal-romboedrică în care lanțurile sînt așezate paralel unul față de celălalt, iar atomii de argint ai unui lanț, în fața grupelor cian din celălalt lanț :



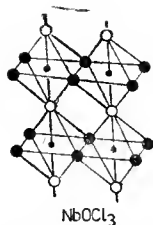


Fig. 6.31. Structura oxotriclorurii de niobiu (NbOCl_3).

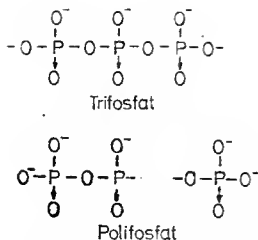


Fig. 6.32. Catene de polifosfați de tipul: $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$

O structură analogă prezintă și cianura de aur (AuCN)_n cu rețea hexagonală.

Oxotriclorura de niobiu (NbOCl_3), rețea tetragonală, formată din lanțuri liniare infinite, unite prin legături Nb—O—Nb, de-a lungul axei c a cristalelor (fig. 6.31).

Polifosfații alcalini ($\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+2}$), catene deschise rezultate prin unirea a mai multor tetraedre PO_4^{3-} printr-un colț comun, și anume prin intermediul unui atom de oxigen (fig. 6.32).

Silicați fibroși de tip piroxeni (SiO_3^{2-})_n constituiți din lanțuri de SiO_4 (fig. 6.33), cum sînt *enstatita* (MgSiO_3), *diopsida* ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$), *spodumenul* ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$).

Trioxidul de crom (CrO_3), rețea rombică, formată din lanțuri infinite de tetraedre unite prin vîrfuri (fig. 6.34), analoge cu cele din structura SO_3 .

Pentafluorura de bismut (BiF_5), rețea rombică, formată din lanțuri de octaedre BiF_6 unite prin vîrfuri comune, izostructurală cu rețeaua pentafluorurii de uraniu (UF_5).

Triclorura de titan ($\beta\text{-TiCl}_3$), fibroasă, formată din lanțuri simple de octaedre unite prin muchii comune.

Trihidratul tetrafluorurii de hafniu ($\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), rețea monoclinică, formată din lanțuri de antiprisme unite prin punți de fluor. În această structură, vîrfurile libere sînt ocupate alternativ prin doi atomi de fluor

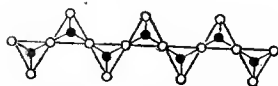


Fig. 6.33. Structura silicaților fibroși de tip piroxeni — $(\text{SiO}_3)^{2-}$.

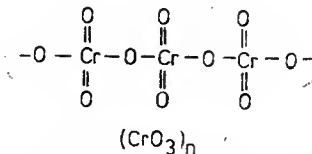


Fig. 6.34. Structura trioxidului de crom (CrO_3).

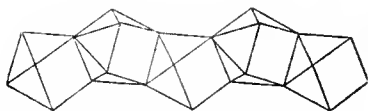


Fig. 6.35. Structura trihidratului tetrafluorurii de hafniu ($\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

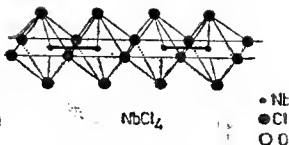


Fig. 6.36. Structura tetraclorurii de niobiu (NbCl_4).

și două molecule de apă, cea de-a treia moleculă nefiind coordonată la hafniu, unește lanțurile prin legături de hidrogen. Este un polimer filiform (fig. 6.35).

Tetraclorura de niobiu (NbCl_4), rețea monoclinică, ce conține 8 unități NbCl_4 în celula elementară, formată din catene infinite de octaedre NbCl_6 , unite prin muchii comune (fig. 6.36).

Tetraiodura de niobiu ($\alpha\text{-NbI}_4$), rețea rombică cu aranjare hexagonal-compactă și distorsionată a atomilor de iod și ocuparea a 1/4 din golurile octaedrice cu atomi de niobiu, formînd, paralel cu axa a , lanțuri infinite de octaedre NbI_6 cu muchii comune.

Dihidratul diclorurii de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), rețea monoclinică, formată din lanțuri paralele de octaedre care au cobaltul în centru, coordonat ecuatorial de patru atomi de clor și de două molecule de apă în virfurile vacante. Lanțurile sînt unite prin legături de hidrogen.

Structuri cu lanțuri în zigzag. Dintre combinațiile cu astfel pe structuri se menționează:

Oxidul de mercur (HgO) prezintă două structuri catenare și anume: forma rombică (galbenă) cu structură de lanțuri plane —Hg—O—Hg— în zigzag (fig. 6.37) și forma hexagonală (roșie), cu structură elicoidală, șanțurile fiind răsucite întocmai ca o elice. Această structură se regăsește și în cazul sulfurii de mercur (HgS) hexagonală (neagră), formată din lanțuri —Hg—S—Hg— .

Tetraclorura de zirconiu (ZrCl_4), rețea monoclinică formată din unități octaedrale ZrCl_6 distorsionate, care formează lanțuri în zigzag (fig. 6.38).

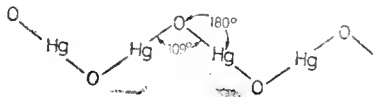


Fig. 6.37. Structura oxidului de mercur (HgO).

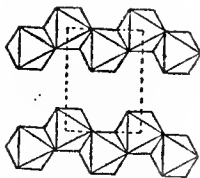


Fig. 6.38. Structura tetraclorurii de zirconiu (ZrCl_4).

Pentaoxidul de divanadiu (V_2O_5), rețea rombică, formată din bipiramide trigonale cu atomul de vanadiu în centru, care se unesc prin atomi de oxigen ai unor muchii comune, formînd catene în zigzag în direcția axei c . La rîndul lor, catenele se unesc prin alți oxigeni, rezultînd straturi paralele.

Tiocianatul de argint ($AgSCN$), rețea monoclinică constituită din lanțuri infinite de unități $AgSCN$ în zigzag, în care fiecare atom de argint se leagă covalent de un atom de sulf al unei unități din lanț și tot covalent se leagă de atomul de azot al unei unități din lanțul vecin.

Structuri cu lanțuri duble Sînt întîlnite la următoarele combinații:

Diclorura de beriliu ($BeCl_2$) $_n$, rețea tetragonală, alcătuită din lanțuri duble, infinite, formate din grupări $BeCl_4$ cu atomii de clor în punte, în planuri perpendiculare (fig. 6.39).

Diclorura de paladiu ($PdCl_2$) $_n$, rețea rombică, constituită de asemenea din lanțuri duble infinite, în care toți atomii sînt în același plan (fig. 6.40).

Diclorura de cupru ($CuCl_2$) $_n$, rețea monoclinică, formată din lanțuri duble infinite (fig. 6.41). Spre deosebire de rețeaua $PdCl_2$, în această rețea, catenele plane sînt astfel dispuse în cristal, încît fiecare atom de cupru dintr-un lanț este suficient de aproape de doi atomi de clor din lanțurile vecine, realizează o coordinare octaedrică ușor distorsionată.

Silicați fibroși de tipul amfibolilor (Si_4O_{11}) $^{6n-}$ ce conțin catene duble (fig. 6.42) cum sînt: *antofilitul* $Mg_7[(HO)_2(Si_4O_{11})_2]$ și *azbestul* $Mg_6[(HO)_6(Si_4O_{11})] \cdot H_2O$.

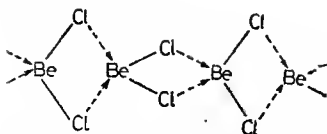


Fig. 6.39. Structura în formă de lanțuri duble a diclorurii de beriliu ($BeCl_2$) $_n$.

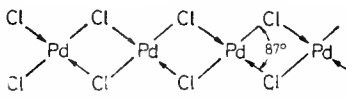


Fig. 6.40. Structura diclorurii de paladiu ($PdCl_2$) $_n$.

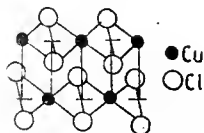


Fig. 6.41. Rețeaua cristalină a $CuCl_2$ anhidră, formată din lanțuri duble.

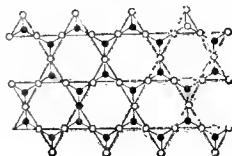


Fig. 6.42. Structura catenară a silicaților fibroși de tipul amfibolilor — (Si_4O_{11}) $^{6n-}$

Fig. 6.43. Structura în bandă a trioxidului de diantimoniu — $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$.

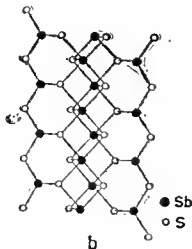
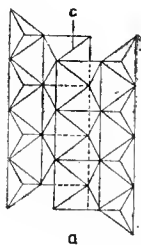
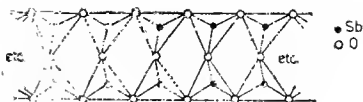


Fig. 6.44. Structura în bandă a stibinei — $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_n$:

a — asociații de benzi infinite paralele cu axa *c*; *b* — lanțuri duble formate din planuri paralele infinite care se reunesc în unități Sb_4S_6 .

Structuri cu lanțuri sub formă de benzi prezintă compuşii:

Trioxidul de diantimoniu $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$, compus macromolecular, varietate ortorombică, alcătuită din prisme trigonale, unite în benzi infinite (fig. 6.43).

Stibina $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_n$, rețea rombică, formată din plane de simetrie paralele. La două plane vecine le corespund unități Sb_4S_6 care se dezvoltă în benzi infinite, paralele cu axa *c* (fig. 6.44). Legăturile Sb-S sînt covalente, iar benzile unite prin forțe van der Waals, fapt care le conferă un clivaj perfect. *Bismutina* (Bi_2S_3) este izostructurală cu stibina.

6.6. Proprietăți reticulare ale unor substanțe cristaline

Izomorfismul (grec. *isos* = aceeași, *morphe* = formă) este proprietatea a două sau mai multe substanțe de a cristaliza în forme cristaline identice, indiferent de analogia lor chimică. De exemplu:

— *alaunii* de tip: $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4 \dots$ $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ cristalizează în octaedri;

— *sulfatii dubli* de tip: $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ cristalizează în rețea monoclinică;

— *sulfatii magnezici* de tip: $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ cristalizează în rețea ortorombică;

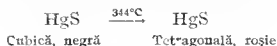
— *carbonatii* de tip: MCO_3 ; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}$ cristalizează în rețea trigonală.

La început s-a considerat eronat că izomorfismul este propriu numai substanțelor cu formulă chimică analoagă. În prezent, este stabilit faptul că forma macroscopică a cristalelor și analogia chimică nu sînt condiții

necesare și nici importante, factorii determinanți fiind: tipul rețelei cristaline (analogia dintre ele), razele ionice (cît mai apropiate) și fenomenele de polarizare (egale sau asemănătoare). Așa se explică faptul că numeroase substanțe sînt izomorfe, deși nu se înrudesc din punct de vedere chimic. De exemplu: CaCO_3 este izomorf cu NaNO_3 (rețea trigonală); KMnO_4 este izomorf cu KClO_4 (rețea rombică); BaSO_4 cu KBF_4 (rețea rombică); BaCO_3 , SrCO_3 și CaCO_3 cu KNO_3 (rețea rombică).

Dimorfismul este proprietatea unor substanțe de a cristaliza în două forme cu rețele diferite. De aceea, proprietățile fizice ale acestor cristale diferă de la o rețea la alta. De exemplu, carbonatul de calciu cristalizează sau în sistemul romboedric sub formă de cristale incolore, transparente, cu aspect sticlos numit *calcită*, sau în sistemul rombic, cristale incolore, cu aspect gras, denumit *argonită*. La fel oxidul de plumb, PbO , prezintă două forme cristaline: una tetragonală de culoare roșie — *litargia* și alta rombică, galbenă — *masicot*; oxidul de mercur, HgO , poate fi: rombic de culoare galbenă sau hexagonal — roșu; sulfura de zinc, ZnS , cubică de culoare galben-brună denumită *blendă* sau hexagonală, de culoare brun-închisă, *würtzita* ș.a.

Sub acțiunea temperaturii, substanțele dimorfe se transformă din varietatea cristalină mai puțin stabilă, în forma cea mai stabilă. Astfel de transformări se numesc *monotrope* și sînt ireversibile. De exemplu: .



Polimorfismul este proprietatea unor substanțe de a cristaliza în mai multe forme cristaline cu diferite rețele. De exemplu, dioxidul de titan, TiO_2 , este cunoscut sub trei varietăți: *rutil* (pătratic cu habitus prismatic), *anataz* (pătratic cu habitus bipiramidal) și *brookit* (rombic). De asemenea, prezintă polimorfism și alte substanțe, cum sînt:

- Fe_2O_3 : α -romboedric; γ -pseudocubic; β -cubic; δ -hexagonal; ϵ -monoclinic;
- ZrO_2 : β -tetragonală; α_1 și α_2 -trigonale asemănătoare; γ -monoclinică (*Badeleita*); forma sticloasă;
- Ta_2O_5 : α' -monoclinic; α'' -triclinic; β -rombic; δ -hexagonal; α -tetragonal;
- Nb_2O_5 : γ -ortorombic; β -ortorombic asemănătoare; α -monoclinic;
- NiS : β -hexagonal; γ -romboedric; α -amorf.

6.7. Proprietăți fizice generale ale cristalelor

După modul de propagare a luminii prin cristale, deosebim cristale anizotrope și izotrope.

Anizotropia este caracteristica tuturor cristalelor, cu excepția celor din sistemul cubic, de a prezenta direcții privilegiate pentru anumite proprietăți fizice. Altfel spus, ele nu au aceleași proprietăți fizice în toate direcțiile cristalului. În opoziție cu acestea, la substanțele *izotrope* (crist-

talele din sistemul cubic și substanțele amorphe) proprietățile fizice sînt identice în toate direcțiile.

Birefringența (dubla refracție) este o proprietate optică generală a tuturor cristalelor transparente, cu excepția celor cubice. Ea se referă la calitatea cristalelor transparente de a transmite lumina în mod diferit, în funcție de direcția de propagare a acesteia. De exemplu calcita (CaCO_3) — spatul de Islanda este cel mai cunoscut. Un obiect privit printr-un cristal birefringent apare dublu. La fel se comportă și MgCO_3 , CoCO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, $\text{Pb(NO}_3)_2$, AgH_2PO_4 , AuCl_3 , MoO_3 .

În general, proprietățile fizice ale cristalelor se pot clasifica în:

- proprietăți scalare, care nu depind de direcția în cristal, cum sînt: căldura specifică și masa specifică. La acestea, indicele de refracție nu variază cu direcția;

- proprietăți vectoriale care depind de direcția în cristal, cum sînt: proprietăți optice, termice, magnetice și electrice. La substanțele anizotrope, indicele de refracție variază cu direcția.

Culoarea este o proprietate optică a cristalelor care se datorește, în principal, configurației edificiului cristalin, caracterizat prin anumite nivele de energie, de modificarea unor componente în câmp cristalin, precum și de fenomenele de oxido-reducere ale unor elemente. Ea mai poate fi atribuită și tranzițiilor prin absorbția luminii între nivelele parțial ocupate ale elementelor din blocurile d și f , distorsiunilor poliedrelor de coordinare și naturii liganzilor.

În general, cauza cea mai frecventă a culorii se datorește prezenței ionilor de metale tranziționale d care acționează drept cromofori: Fe^{2+} — verde; Fe^{3+} — roz, roșu; Cr^{3+} — verde-galben, roșu, verde; Ti^{3+} — albastru-deschis; Mn^{2+} — roșu, galben; Mn^{3+} — verde; Cu^{2+} verde etc.

Prezența în cristal a unor impurități interstițiale, a unor imperfecțiuni sau a unor vacanțe, pot constitui centre de culoare. De exemplu: silvina (KCl) cu un exces de potasiu devine violetă, iar oxidul de zinc (ZnO) cu un exces de zinc se colorează în galben. Centrele de culoare se pot produce și prin iradiere naturală. Astfel, fluorina (CaF_2) se colorează în violet sau verde, iar sarea (NaCl) în albastru.

7. Unele proprietăți fizice ale substanțelor în stare solidă

Pentru majoritatea substanțelor solide, starea normală de agregare este cea cristalină, o proporție mică dintre ele putând fi amorfe (sticloase). În opoziție cu starea de dezordine din lichide și gaze, substanțele cristaline se caracterizează printr-o ordonare aproape perfectă a particulelor componente (atomi, molecule, ioni), care sînt dispuse într-o rețea spațială. Indiferent dacă ele prezintă la exterior forme geometrice vizibile, macroscopic sau microscopic, ori structura lor a fost recunoscută prin metode fizice, ele prezintă temperaturi determinate și nete de topire.

În mod normal, substanțele cristaline sînt *anizotrope*, adică nu au aceleași proprietăți în toate direcțiile cristalului, cu excepția celor din sistemul cubic.

După conductivitatea lor, substanțele solide se clasifică în: conductori, semiconductori și dielectrics.

Starea amorfă sau sticloasă este o stare de agregare intermediară între cea solidă și lichidă, în sensul că din punct de vedere macroscopic, substanțele amorfe sînt solide, iar la nivel microscopic sînt lipsite de o structură regulată, comportîndu-se prin aceasta ca lichide subrăcite cu vîscozitate mare, cu puncte de topire inconstante, iar topite curg.

7.1. Cristale dielectrice

Numeroase substanțe cristaline se comportă ca izolatori. Ele nu conduc curentul electric deoarece nu posedă sarcini electrice libere, în schimb se polarizează în cîmp electric.

Mărimea esențială care caracterizează proprietățile lor electrice este *constanta dielectrică* (D) sau permitivitatea, care în SI are ca unitate de măsură faradul pe metru (F/m). Produsul dintre constanta dielectrică și intensitatea cîmpului electric este egal cu inducția electrică. Toate cristalele dielectricilor sînt anizotrope, dacă nu în ansamblu, cel puțin după unele proprietăți fizice. O proprietate a dielectricilor este aceea de a se polariza sub acțiunea unui cîmp electric, a temperaturii, a unor tensiuni mecanice sau deformațiuni mecanice.

Polarizarea electrică este un fenomen ce apare într-un dielectric sub influența unui câmp electric. Plasînd un dielectric între doi conductori (fig. 7.1), câmpul electric induce o sarcină pozitivă pe suprafața superioară și una negativă pe cea inferioară. Drept rezultat, în dielectric apare un dipol format din sarcini electrice q , egale ca mărime și opuse ca semn, aflate la o distanță l unele de altele (fig. 7.2). Momentul electric p , care este un vector polar orientat de la sarcina negativă spre sarcina pozitivă, este dat de relația: $p = ql$.

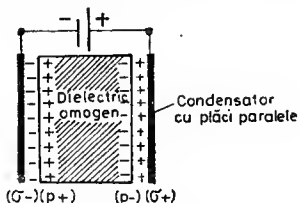


Fig. 7.1. Polarizarea unui dielectric în câmp electric.



Fig. 7.2. Formarea dipolului în dielectrici.

Polarizarea poate fi *electronică* atunci cînd în dielectric se polarizează numai atomii, iar electronii lor se deplasează în raport cu nucleeele încărcate pozitiv, sau *ionică*, atunci cînd în dielectric polarizarea este determinată de deplasarea ionilor pozitivi și negativi (de exemplu în NaCl) din pozițiile lor.

Dintre compușii anorganici, silicații de calciu și aluminiu, oxizii elementelor din grupele II—IV ale sistemului periodic se dovedesc mai buni izolatori decît oxizii, fosfații sau borații elementelor din grupa I.

Polarizarea globală (P) a dielectricului în unitatea de volum este dată de relația:

$$P = Np$$

în care: N este numărul de dipoli elementari în unitatea de volum, iar p — momentul electric dipolar.

7.2. Cristale dielectrice speciale — cristale electrice

Cristalele electrice constituie un domeniu noderu de mare actualitate științifică și practică, datorită proprietăților electrice deosebite pe care le pot prezenta: feroelectricitate, piroelectricitate, piezoelectricitate și unele proprietăți optice, determinate la nivel microscopic de prezența unor dipoli electrice permanenți.

În prezent, se cunosc cristale: feroelectrice, antiferoelectrice, piroelectrice, piezoelectrice, electreți (termo- și fotoelectreți) și cristale electrooptice.

Polarizarea spontană (feroelectricitate sau segnetoelectricitate). Natura conservă formal un paralelism între fenomenele magnetice și electrice. Așa cum se cunosc cristale magnetizate spontan (magneți permanenți), există



Fig. 7.3. Polarizarea spontană a unui dielectric:
a — în absența sarcinilor neutralizatoare; b — în prezența sarcinilor externe libere.

și *electrici* permanenți, cristale polarizate spontan (fig. 7.3), posedind proprietățile unei baterii electrice ori ale unui condensator electric încărcat artificial. Între ele există totuși deosebiri esențiale: în afară de natura lor diferită, magnetizarea spontană se poate menține oricât de mult, pe când polarizarea spontană, chiar în condiții normale, dispare repede deoarece sarcinile care dau polarizarea spontană pot fi compensate de cele libere, aflate întotdeauna în atmosferă (bateria electrică amintită se descarcă rapid). În prezent se cunosc două tipuri de dielectrici care posedă polarizare spontană:

— *cristalele piroelectrice* care se polarizează prin încălzire și au dipolii electrici ai tuturor celulelor elementare orientate într-un singur sens (fig. 7.4)

— *cristalele feroelectrice* (segnetoelectrice), un caz particular de cristale piroelectrice în care dipolii sînt orientați într-un singur sens, numai într-un singur domeniu, pe când în diversele domenii sînt orientați în mod diferit (fig. 7.5).

Polarizarea spontană se numește și *feroelectricitate*, fiind un analog dielectric al feromagnetismului. I. V. K u r c e a t o v a numit-o *segnetoelectricitate*, deoarece a identificat-o la studiul stăii Seignette ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Feroelectricitatea prezintă fenomen de histererezis (fig. 7.6).

Cristalele feroelectrice (segnetoelectrice), formal analogul cristalelor feromagnetice, în funcție de structura și caracterul legăturilor, la anumite



Fig. 7.4. Orientarea dipolilor electrici elementari în cristale piroelectrice liniare.

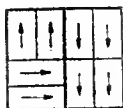


Fig. 7.5. Orientarea dipolilor electrici elementari în cristale feroelectrice.

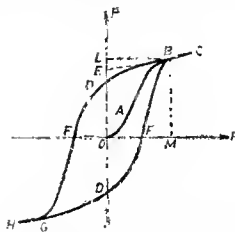


Fig. 7.6. Bucla de histererezis a materialelor feroelectrice, analogă cu a celor feromagnetice:

P — polarizare electrică; E — cîmp electric; P_s — polarizare spontană de saturație; P_r — polarizarea re-manentă; E_c — cîmp coercitiv.

temperaturi (punct Curie) se polarizează spontan. Ele se pot clasifica în două grupe:

— *cristale feromagnetice cu elemente de structură ordonate liniar*, cum sînt dihidrogenofosfații și dihidrogenoarseniții de potasiu, rubidiu, sau cesiu, de tipul MH_2PO_4 respectiv MH_2AsO_4 , unde $M = K, Rb, Cs$, analogii lor cu deuteriu (MD_2PO_4 , MD_2AsO_4) și sarca Seignette (tabelul 7.1).

În cazul acestor cristale, polarizarea spontană apare la tranziția de fază între -180 și $50^\circ C$ și este determinată de ordonarea liniară a protonilor din legăturile de hidrogen din structură, în direcții perpendiculare pe axa c a cristalului.

La temperatura camerei și de-asupra ei, aceste cristale se află în stare neferoelectrică, adică sînt *paraelectrice*;

— *cristalele feroelectrice cu structură avînd coordinare octaedrică a oxigenilor*, cum sînt cele cu structură cubică de tip perowskit ABO_3 ; $A = Ba, Pb$; $B = Ti, Zr$ sau $A = Li, K$ respectiv $B = Nb$. Cele mai importante cristale feroelectrice sînt: titanaii de bariu, plumb ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$), niobații de litiu, potasiu ($LiNbO_3$, $KNbO_3$) și alții. Dintre aceștia, cel mai tipic cristal feroelectric este titanatul de bariu, $BaTiO_3$, care prezintă trei puncte Curie; la 120° , 0° și -80° , cînd trece în stare feroelectrică, la alte temperaturi fiind paraelectric.

Cristale antiferoelectrice (antiseagnetoelectrice). Formal, acestea sînt analogul electric al cristalelor antiferomagnetice, cu orientare antiparalelă a dipolilor în celulele elementare învecinate. Dintre ele, $NH_4H_2PO_4$ (temperatura Curie $-125^\circ C$) posedă autipolarizare, adică polarizare orientat centrat în celulele elementare învecinate după axa a sau b a cristalului

Tabelul 7.1

Cristale feroelectrice și antiferoelectrice.

Compusul	Structura la temperatura camerei	Temperatura Curie, $^\circ C$
1. Cristale feroelectrice cu elemente de structură ordonate liniar		
KH_2PO_4	Tetragonal	-151
KO_2PO_4	Tetragonal	-60
KH_2AsO_4	Tetragonal	-176
RbH_2PO_4	Tetragonal	-127
RbH_2AsO_4	Tetragonal	-162
CsH_2AsO_4	Tetragonal	-130
$(NH_4)_2SO_4$	Rombic	-49
$LiH_3(SeO_3)_2$	Rombic	-79
$NaNO_2$	Rombic	$+165$
$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Rombic	$+24$ și $+18$
2. Cristale feroelectrice cu coordinare octaedrică a oxigenilor		
$BaTiO_3$	Perowschit	$120; 0; -80$
$PbTiO_3$	Perowschit	500
$KNbO_3$	Perowschit	$410; 210; -40$
$LiNbO_3$	Pseudolimenită	450
$CdNb_2O_7$		-178
3. Cristale antiferoelectrice		
$NH_4H_2PO_4$	Tetragonal	-125
$PbZrO_3$	Perowschit	230
WO_3	Rombic	$900; 740$

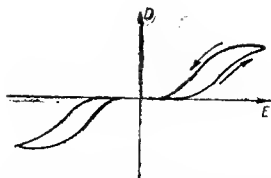


Fig. 7.7. Curbă de histerezis dublă, caracteristică substanțelor antiferoelectrice.

sarcini electrice de semn opus: pozitive la un capăt și negative la capătul opus. Variația efectului piroelectric spontan (ΔP_{sp}) este direct proporțională cu coeficientul piroelectric (p) și cu variația temperaturii absolute (ΔT):

$$\Delta P_{sp} = p \Delta T$$

Pentru creșteri infinit de mici ale lui T și P se obține ecuația diferențială:

$$\frac{\partial P_{sp}}{\partial T} = p$$

De regulă la temperatura camerei, coeficientul p depinde puțin de temperatură. În schimb, la temperaturi cuprinse între -30 și -50°C , el descrește, la anumite temperaturi (punctul Curie) tinzând spre zero.

De fapt, toate cristalele care prezintă polarizare spontană au proprietăți piroelectrice. În mod deosebit se evidențiază turmalina, $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Al})_3[\text{B}_3\text{Al}_3(\text{O}, \text{OH})_{30}]$, titanatul de bariu, BaTiO_3 , Li_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ și altele.

Lamele subțiri de cristale piroelectrice, capabile să transforme căldura în electricitate, se folosesc ca receptori sensibili de radiații infraroșii.

Cristale piezoelectrice. Sînt cristale care transformă energia mecanică în energie electrică.

Efectul piezoelectric se caracterizează prin apariția unei polarizări electrice, atunci cînd pe suprafața unor cristale în formă de lamele acționează tensiuni mecanice sau deformații. Deumirea fenomenului vine de la cuvîntul grecesc „piezo” = a apăsa. Polarizarea (P) în funcție de tensiunea electrică (Z) și constanta de deformație piezoelectrică (d) este dată de relația:

$$P = Zd + E\chi$$

în care: E este cîmpul electric aplicat cristalului, iar χ — susceptibilitatea dielectrică. În afară de acest efect *piezoelectric direct*, se cunoaște și un efect *piezoelectric invers*, care constă în deformarea mecanică a unor cristale lamelare, cînd asupra lor acționează un cîmp electric exterior.

perpendicular pe axa c , iar dintre cristalele cu structură de tip perovskit, zirconatul de plumb, PbZrO_3 , este cel mai tipic cristal antiferomagnetic (punctul Curie 230°C). Astfel de proprietăți prezintă și trioxidul de wolfram. Ele au caracteristic apariția unei curbe de histerezis duble (fig. 7.7).

Cristale piroelectrice. Sînt cristale care transformă căldura în electricitate.

Fenomenul piroelectric se caracterizează prin polarizare electrică spontană, la încălzirea unor cristale. Pe ele apar

Practic toate cristalele în stare feroelectrică se dovedesc piezoelectrice. Un bun exemplu îl oferă titanatul de bariu, BaTiO_3 , care este feroelectric și piezoelectric. Cu toate acestea se cunosc și cristale care sînt piezoelectrice fără a fi feroelectrice, cum este cuarțul. Cristalele piezoelectrice pot fi clasificate în:

— *piezoelectrics liniari*: cuarțul (SiO_2), tartratul dublu de potasiu ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), turmalina $(\text{Na,Ca})(\text{Mg,Al})_3[\text{B}_3\text{Al}_3(\text{O,OH})_{30}]$ și sulfatul de litiu ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) care posedă și proprietăți piroelectrice;

— *feroelectrics*, care în stările polare (feroelectrice) sînt și piezoelectrics mai pronunțați decît cei liniari. Printre ei, un loc important îl ocupă titanatul de bariu, BaTiO_3 .

Cristalele piezoelectrice se folosesc pentru stabilizarea stațiilor de radio, în telefonie de înaltă frecvență pentru crearea de „canale” la emisia și recepția sunetelor și ultrasunetelor etc.

Cristale electrooptice. Sînt cristale care își modifică unele proprietăți optice sub acțiunea unui cîmp electric.

Fenomenele electrooptice apar în unele cristale dielectrice sub acțiunea unui cîmp electric sau spontan și conduc la modificarea unor proprietăți optice, în special a indicelui de refracție (n) și prin aceasta și a permitivității dielectrice (ϵ):

$$n^2 = \epsilon$$

Practic, studiul acestor cristale se reduce la determinarea constantelor de polarizare sub acțiunea unui cîmp electric (a polarizării). Principal, toate cristalele piezoelectrice posedă proprietăți electrooptice. În linii generale, cristalele electrooptice se pot clasifica în:

— *cristale electrooptice liniare*, care, în afară de cuarț și turmalină, sînt: LiKSO_4 , CdS -hexagonală, NaClO_3 , ZnS , CuCl , GaAs etc., dielectrics cubici;

— *cristale electrooptice ale feroelectricilor* care se împart în:

• cristale cu *efect electrooptic stimulat*, „forțat” care apare sub acțiunea unui cîmp electric extern: KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , KH_2AsO_4 , PbH_2PO_4 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , KTaO_3 , $\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_3$;

• cristale cu *efect electrooptic spontan* care apare la modificarea polarizării spontane, cum sînt: BaTiO_3 (tetragonal), LiNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{KNb}_6\text{O}_{15}$.

Cristalele electrooptice au o largă utilizare în fabricarea de obturatoare și modulatori optici pentru transmiterea informațiilor cu ajutorul fasciculelor laser, pentru generarea impulsurilor gigantice. Modulatorii de lumină se folosesc în comunicațiile luminoase, la fotoelemente, în dispozitivele de înregistrare sonoră a filmului sonor, la televiziunea în color, polarometre automate, dispozitive de fotografiere și filmare rapidă etc.

7.3. Polarizarea dielectricilor semicristalini

Substanțele semicristaline, întocmai ca și cele amorfe, au proprietatea de a-și păstra polarizarea electrică indusă de un cîmp electric exterior, denumită *polarizare remanentă*.

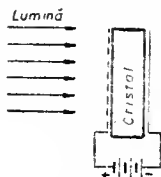
Astfel de dielectrici polarizați „forțați”, care-și păstrează polarizarea, se numesc *electreți* și sînt analogul electric al magnetului permanent.

Electreții se pot clasifica în: termoelectreți și fotoelectreți.

Termoelectreții sînt substanțe dielectrice care prezintă polarizare electrică permanentă la temperatura ambiantă. Se obțin prin răcirea bruscă într-un câmp electric, dacă au fost în prealabil încălziți la temperaturi ridicate. De exemplu: CaTiO_3 , MgTiO_3 ș.a. Au aplicații în generarea de curent într-un circuit exterior, atunci cînd unul din electrozi vibrează în apropierea suprafeței electretului (principiul funcționării microfonului și al aparatului de măsurat vibrații). Ei se folosesc la încărcarea condensatorilor pînă la tensiuni înalte etc.

Fotoelectreții sînt substanțe în care starea de polarizare remanentă se creează prin fotoconducibilitate, respectiv prin iluminarea unui cristal amplasat în câmp electric (fig. 7.8). Astfel de fotopolarizări pot fi create în cristale de sulf, sulfat de cadmiu, bicromat de potasiu, cristale de clorură de potasiu colorate aditiv etc.

Fig. 7.8. Schema dispozitivului de producere a fotopolarizării în cristale.



Fotoelectreții se folosesc ca straturi fotosensibile speciale, pentru fotografierea cu ajutorul unor particule încărcate în locul luminii.

7.4. Cristale semiconductoare

Semiconductorii sînt substanțe solide cristaline, cu o conductibilitate cuprinsă între cea a metalelor și a dielectricilor (izolatorilor), caracterizați printr-o lărgime a zonei interzise în jur de 3 eV.

Teoria funcționării semiconductorilor s-a dezvoltat ca o consecință directă a teoriei electronice a metalelor, cu care se completează reciproc. Totuși, mecanismul apariției conductibilității electrice în semiconductoare se deosebește principial și calitativ de mecanismul apariției conductibilității în metale. Pe cînd în metale există electroni de conducție liberi care nu trebuie să obțină printr-un anumit proces fizic, în semiconductoare, electronii de conducție trebuie creați prin intermediul unui purtător de energie (temperatură, iradiere etc.). De aceea, rezistența semiconductorilor depinde de temperatură și se micșorează cu creșterea acesteia.

O altă deosebire esențială dintre semiconductori și metale constă în numărul diferit de electroni din banda de energie, care la metale este foarte mare, pe cînd la semiconductori, numărul electronilor și golurilor este considerabil mai mic și dependent de temperatură.

Printre particularitățile caracteristice semiconductorilor se află și mobilitățile purtătorilor de curent (electroni) care ating valori mari :80 000 cm²/V.s la InSb și 4 000 cm²/V.s la germaniu, pe cînd în cazul metalelor, mobilitatea electronilor de conducție nu depășește cîteva sute.

După modul cum se asigură conducția electrică (fig. 7.9), semiconductorii se pot clasifica în :

Semiconductori intrinseci, cînd conducția electrică este asigurată numai de mișcarea electronilor din banda de conducție (BC) și a golurilor din banda de valență (BV), aceste tipuri de purtători de sarcină aparînd pe seama trecerii electronilor din banda de valență în banda de conducție (tabelul 7.2) :

Semiconductori extrinseci, cînd conductibilitatea este mărită în urma unui adaos de impurități special introduse în cristal. La rîndul lor, aceștia se împart în :

a) *semiconductori de tip n* (donori de electroni), cînd atomii de impuritate prezintă nivele situate în apropierea benzii de conducție, putîndu-i furniza acesteia electroni ;

b) *semiconductori de tip p* (acceptori de electroni), cînd atomii de impuritate care se află în apropierea benzii de valență au nivele acceptoare, fiind capabili să primească electroni.

Mecanismul conducției electrice într-un semiconductor are loc în felul următor : Sub acțiunea unui cîmp electric, un atom de element va pierde un electron. În locul părăsit de electron, rămîne un „gol” și atomul care a pierdut electronul se pozitivează. Ulterior, acest „gol” este ocupat de electronul unui atom vecin, care la rîndul lui va lăsa un alt „gol” și așa mai departe. În cele din urmă, „golurile” se succed și ele, dar în sens

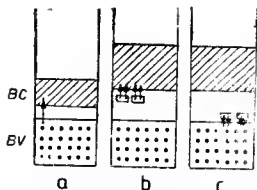


Fig. 7.9. Asigurarea conducției electrice în semiconductorii :

a — intrinseci; b — extrinseci de tip n; c — extrinseci de tip p.

Tabelul 7.2

Principali semiconductorii intrinseci.

Cristalul	Banda interzisă, eV		Cristalul	Banda interzisă, eV	
	0 K	300 K		0 K	300 K
Ge	0,74	0,67	CdSe	1,84	1,74
Si	1,17	1,14	CdTe	1,61	1,45
Se(Crist)	1,5	—	AlSb	1,65	1,52
Se(amorf)	2,4	—	GaAs	1,52	1,43
ZnS	3,91	3,6	InP	1,29	1,35
ZnO	3,44	3,2	GaSb	0,81	1,78
TiO ₂	3,03	—	ZnSb	0,56	0,56
SiC(hex)	3,0	—	InAs	0,36	0,35
CdS	2,58	2,42	PbTe	0,19	0,30
GaP	2,32	2,26	PbSe	0,17	0,27
Cu ₂ O	2,17	—	PbS	0,29	0,34

contrar, încît sub acțiunea unui cîmp electric se produce o dublă deplasare dirijată, constînd din mișcarea electronilor în sensul invers cîmpului electric și din mișcarea „gurilor” în sensul cîmpului electric, comportîndu-se ca sarcini pozitive. Grație acestui mecanism, într-un semiconductor va apare simultan o conducție de electroni și alta prin „gurile” rezultate.

În intervalul de temperatură intrinsec, impuritățile din cristal nu modifică esențial proprietățile electrice ale semiconductorilor.

Semiconductorii alcătuiesc o clasă de substanțe foarte numeroase, răspîndite în natură. Cei mai importanți aparțin următoarelor grupe de substanțe:

- *elemente metalice și nemetalice*: bor, carbon, siliciu, germaniu, staniu, fosfor, arsen, sulf, selen, telur;
- *oxizi metalici*: Cu_2O , CuO , ZnO , CdO , PbO_2 , AgO , $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ...
- *halogenuri metalice*: CuI , AgBr , ...
- *sulfuri metalice*: Ag_2S , CuS , PbS , ZnS , CdS , GaS , Rh_2S_3 , In_2S_3 , TaS_2 , MoS_2 , RuS_2 , OsS_2 , ReS_2 , ...
- *seleniuri metalice*: ZnSe , CdSe , PbSe , ...
- *telururi metalice*: ZnTe , CdTe , ...
- *fosfuri metalice*: AlP , GaP , ...
- *arseniuri*: GaAs
- *oxizi dubli de tipul spinelilor* $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, ...
- *compuși intermetalici*: AlSb , InSb , CdSb , ...

Materialele utilizate în acest scop se caracterizează printr-un înalt grad de puritate și o structură cristalină cît mai perfectă, uneori fiind necesară realizarea de cristale unice (monocristale) cu orientare perfectă. Dintre toate metodele clasice de purificare chimică, fizică sau electrochimică, topirea zonală este cea mai bună metodă prin care s-a putut reduce procentul de impurități sub o zecime de milionime, uneori și mai mult.

Pentru obținerea de cristale unice se utilizează, în special, *metoda Chohralski*, de tragere din topitură, cu viteză constantă, a unui germene cristalin. Cu succes se poate folosi și metoda topirii zonare în poziție orizontală, cu un germene de cristalizare așezat frontal, sau metoda topirii zonare în poziție verticală, fără creuzet.

Una din cele mai importante operații pentru imprimarea unor caracteristici determinate unui material semiconductor o constituie *impurificarea controlată*. În consecință, aceasta este o aliere a materialului de bază cu o cantitate strict controlată de atomi străini donori sau acceptori de electroni, care se poate realiza fie direct în topitură, în timpul tragerii monocristalului, fie prin difuziune în stare solidă. Pe această cale se prepară joncțiunile *p-n*, atît de necesare în tehnica semiconductorilor, pentru diferite dispozitive electronice: redresori, diode, tranzistori etc.

Semiconductorii au o deosebită importanță practică, fiind utilizați în numeroase dispozitive electronice care cuprind diode, tranzistori, fotocelele etc. De exemplu:

Celule fotoconductive (fotorezistente) cu efect fotoelectric interior. Cristalele semiconductorilor de germaniu, seleniu, sulfură de telur, plumb sau cadmiu (tabelul 7.3), montate într-un circuit electric (fig. 7.10), sub acțiunea radiațiilor luminoase își micșorează rezistența, respectiv își măresc conductibilitatea.

Caracteristicile unor fotorezistențe.

Substanța fotosensibilă (fotocatodul)	Suprafața activă a fotocatodului, mm ²	Lungimea de undă maximă λ_{\max} , μ	Rezistența de întinerie, Ω	Sensibilitatea integrată, $\mu A/lm$	Tensiunea maximă de lucru, V
Sulfură de plumb	4,7	2,1	$10^5 - 10^5$	500	15
Sulfură de bismut	121	0,7	$10^5 - 10^7$	1000	50
Sulfură de cadmiu (policristalină)	25,2	0,6	10^7	3000	400

Celulele detectoare de radiații infraroșii. Semiconductorii constituiți din săruri de plumb: PbS, PbSe și PbTe se remarcă prin a fi cei mai rapizi și mai sensibili detectori de radiații infraroșii într-o anumită regiune a spectrului:

	Zona
PbS	1—5 μ
PbTe	2—5,5 μ
PbSe	3—7 μ

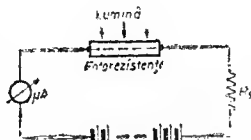


Fig. 7.10. Montarea unei fotorezistențe într-un circuit electric.

Celulele fotoconductive de CdS activat sînt de 20 000 de ori mai sensibile decît cele cu seleniu. Deși au inerție, se folosesc la lectura filmelor sonore.

Celule fotovoltaice sînt surse de energie care funcționează atunci cînd sînt luminate și au structură asemănătoare redresoarelor uscate. În prezent se cunosc celule fotovoltaice cu seleniu, sulfură de taliu sau sulfură de argint (tabelul 7.4).

Tabelul 7.4

Caracteristicile unor celule fotovoltaice.

Substanța fotosensibilă (fotocatodul)	Sensibilitatea integrată, $\mu A/lm$	Suprafața activă, cm ²	Lungimea de undă maximă λ_{\max} , μ	Rezistența interioară, Ω
Seleniu	250-500	10	0,55	$10^3 - 5 \cdot 10^4$
Sulfură de taliu	5000-6000	2	0,95	
Sulfură de argint	3500-4500	3	0,83	$10^3 - 2 \cdot 10^3$

O celulă cu seleniu (fig. 7.11) constă dintr-un suport, o placă de fier, cupru sau aluminiu, pe care s-a depus un strat de seleniu cristalin, acoperit cu o peliculă subțire și transparentă din aur sau argint. Celula se acoperă cu un lac higroscopic împotriva efectelor atmosferice sau mecanice.

Bateria solară este un dispozitiv semiconductor care transformă radiația solară în energie electrică prin efect fotovoltaic. De exemplu, avînd ca semiconductor o placă de siliciu care conține mici cantități de bor, spre a deveni semiconductor de tip *n*, se liagă în serie mai multe astfel de celule fotoelectrice și se obține o „baterie solară”. Randamentul de

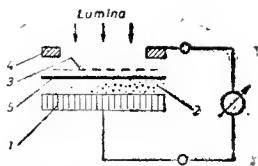


Fig. 7.11. Montaj cu celulă fotoelectrică cu seleniu:

1 — suport de fier; 2 — strat de seleniu; 3 — electrod metallic transparent; 4 — inel de contact; 5 — strat de baraj.

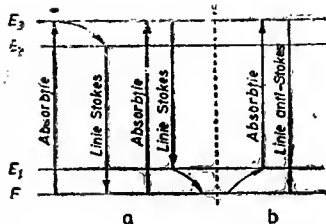


Fig. 7.12. Producerea fenomenului de luminescență prin tranziții radiative conform regulilor Stokes (a) și anti-Stokes (b).

conversie directă a luminii solare în curent electric este de 11%, adică de 15 ori mai mare decât al celui mai bun transformator de energie solară. Practic, într-o zi cu soare, fiecare m^2 de suprafață fotosensibilă generează circa 100 W energie electrică.

7.5. Cristale luminescente

Numeroase substanțe cristaline, mai ales de natură anorganică, prin excitare radiativă (radiații din domeniul vizibil, ultraviolet, roentgen, sau cu fluxuri de electroni) a atomilor și moleculele lor, la dezexcitare, emit lumină (radiații luminescente caracteristice).

În cazul acestui fenomen, pe când absorbția radiației de excitare se produce în toată masa substanței gazdă, actul de emisie al radiațiilor luminescente are loc numai în anumite formațiuni submicroscopice, în jurul atomilor de activator, numite *centre de emisie luminescentă*.

Fenomenul de luminescență (fluorescență) se produce la nivelul învelișului electronic al atomilor și în cadrul lui, un electron care a absorbit un foton și trece de pe nivelul fundamental (F) pe un nivel de excitare (E_3), ca să revină la starea fundamentală, va trebui să elibereze energia absorbită (ΔE_{abs}), energie egală cu diferența dintre cele două nivele (fig. 7.12), sub forma unei radiații luminoase (ΔE_{em}). În felul acesta, luminescența apare ca un dublu proces de absorbție și emisie de energie radiantă. Deși gradul de transformare al energiei absorbite în emisie de lumină este foarte mare, deoarece o parte din energia de excitare se pierde pe cale neradiativă, din cauza mișcărilor vibraționale ale atomului sau moleculei din care face parte electronul excitat, în cele mai multe cazuri, energia emisă sub formă de radiație luminoasă va fi mai mică decât cea absorbită: $\Delta E_{abs} > \Delta E_{em}$. Ca rezultat, lungimea de undă a radiației emise prin luminescență va fi mai mare decât lungimea de undă a radiației absorbite (*regula lui Stokes*). În cazuri extrem de rare, este posibil ca interacțiunea dintre fotonul incident să aibă loc cu un electron aflat deja într-o stare excitată și atunci energia emisă va fi dată de suma energiei absorbite și a energiei nivelului pe care

s-a aflat electronul ; în consecință, lungimea de undă a radiației emise prin luminescență va fi mai mică (*regula anti-Stokes*).

Fenomenul de luminescență este strins legat de structura cristalină a substanței și se produce la nivel atomic. Deoarece un cristal real nu prezintă un aranjament perfect regulat al particulelor constitutive în nodurile rețelei, aceasta va avea o serie de imperfecțiuni numite *defecte de rețea*, constând din goluri (vacanțe anionice sau cationice), atomi interstițiali sau prezența de atomi străini înglobați haotic, care în ultimă instanță produc perturbări energetice, constituind puncte mai ușor excitabile. În fapt, tocmai lor li se datorește luminescența celor mai multe substanțe anorganice solide cristaline. Astfel de defecte poartă numele de *activatori* și ei formează împreună cu substanța gazdă cristalină un cuplu denumit *substanță luminoasă*, capabilă să prezinte fenomenul de luminescență.

Mecanismul de luminescență (fluorescență). Pentru explicarea mecanismului de luminescență, în prezent se folosesc două modele :

— *modelul coordonatelor configuraționale*, care se aplică luminofoilor nefotoconductorilor (ionici), cum sînt halogenurile alcaline, și se referă la fenomenele ce au loc în centrul de luminescență, o regiune restrînsă în care există o competiție pentru dominarea structurală între ionii cristalului gazdă și ionul activator. Pe de o parte, ionul activator va determina o rearanjare a ionilor din rețeaua gazdă, în funcție de sarcina, caracteristicile de legătură și polarizabilitatea sa ; pe de altă parte, ionii rețelei cristaline din jurul activatorului, căutînd să-și mențină configurația, vor exercita un efect perturbator asupra pozițiilor nivelelor energetice corespunzătoare activatorului. În acest caz, tranzițiile avînd loc într-un domeniu larg de energie, spectrul caracteristic nu este format din linii ci dintr-o bandă lată ;

— *modelul benzilor de energie* caută să explice luminescența unui cristal ca un tot întreg și se aplică luminofoilor fotoconductorilor (covalenți). Pornind de la modelul de benzi al cristalului (v. fizica semiconductorilor), la excitarea cu radiații UV sau catodice, are loc ridicarea unor electroni din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC) (fig. 7.13), cu o energie dată de lărgimea zonei interzise dintre cele două benzi permise.

Electronii și golurile create în acest proces se deplasează liber în benzile permise, probabilitatea de recombinare directă a lor fiind neînsemnată. Totuși, prezența defectelor de rețea (noduri vacante, atomi străini) în rețeaua gazdă, în urma perturbării acesteia, poate conduce la apariția unor nivele electronice permise în zona interzisă și anume în apropierea benzii de

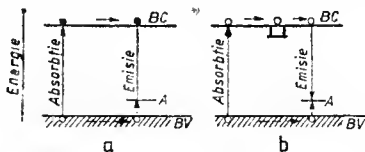


Fig. 7.13. Explicarea fenomenului de luminescență pe baza modelului benzilor de energie :

a — fluorescență ; b — fosforescență.

→ deplasarea electronilor
 - - - deplasarea golurilor

valență, cînd recombinația electron-gol se manifestă prin *emisie fluorescentă*.

În particular, cînd electronii se găsesc în banda de conducție și sînt captați pe nivele situate în apropierea ei, tranziția directă de emisie fiind interzisă, nivelul va funcționa ca o capcană de electroni excitați, iar electronii nu pot reveni în starea fundamentală, decît după o reîntoarcere în banda de conducție, sub acțiunea unui impuls exterior și o recombinație pe nivelul activatorului, acest proces cu participarea capcanelor fiind propriu *fosforescenței*.

Fluorescența și fosforescența sînt aspecte ale aceluiași fenomen fizic, denumit *luminescență*.

În cadrul mecanismului de luminescență distingem trei faze succesive: excitarea (absorbția de energie), staționarea în starea excitată și emisia luminescentă, cea mai importantă fază, caracterizată, în special, de durata emisiei după încetarea excitației (fig. 7.14). Timpul măsurat de la încetarea excitației pînă la dispariția emisiei se numește *timp de stingere* și el variază în funcție de specia luminoră, în limite foarte largi, de la 10^{-10} secunde la 10–12 ore.

Tipuri de fluorescență. În funcție de modul în care electronul excitat revine la nivelul fundamental, deosebim mai multe tipuri de fluorescență (fig. 7.15);

— *fluorescență simplă*, cu durata de emisie foarte scurtă (10^{-17} – 10^{-4} s), cînd electronul excitat revine direct pe nivelul fundamental;

— *fluorescență de lungă durată* (10^{-4} –60 s), cînd electronul excitat revine mai întîi pe un nivel energetic intermediar (metastabil) și apoi pe cel fundamental;

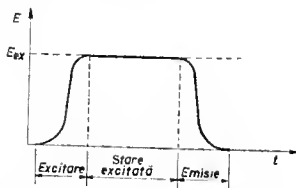


Fig. 7.14. Fazele mecanismului de luminescență.

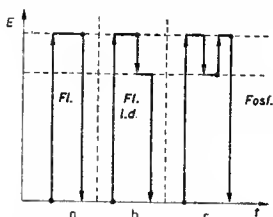


Fig. 7.15. Tipuri de fluorescență:
a — simplă; b — de lungă durată;
c — fosforescență.

— *fosforescență cu timp de stingere foarte lung* (peste 10–12 ore), cînd electronul excitat revine pe un nivel energetic intermediar stabil și numai la un impuls energetic suplimentar care mai întîi îl readuce pe un nivel superior de excitație, suferă tranziția radiativă la nivelul fundamental. Dacă în fenomenul de fluorescență simplă și de lungă durată, numărul de particule excitate și dezexcitate variază exponențial și independent de temperatură, fosforescența crește cu ridicarea temperaturii și dispare la zero absolut.

Clasificarea luminescenței. În funcție de uatura energiei de excitație, luminescența se poate clasifica în:

— *fotoluminescență*, fenomen produs de acțiunea excitantă a radiațiilor electromagnetice din spectrul vizibil sau ultraviolet. Fluorescența simplă de lungă durată și fosforescența sînt forme sub care se clasifică fotoluminescența în funcție de durata postluminescenței;

— *catodoluminescența*, fenomen în care agentul excitator îl constituie radiațiile catodice, respectiv fluxurile de electroni rapizi (tuburi catodice, ecrane TV etc.);

— *roentgenoluminescența*, fenomen de luminescență datorat acțiunii radiațiilor roentgen;

— *electroluminescența*, fenomen în care excitarea este produsă de un câmp electric constant sau alternativ de joasă frecvență;

-- *triboluminescența*, fenomen în care excitarea se produce priu frecarea, ruperea sau scuturarea unor cristale;

— *termoluminescența*, fenomen produs sub acțiunea radiațiilor calorice;

-- *chimiluminescența*, fenomen de luminescență produs de energia degajată de unele reacții chimice, mai ales oxidarea lentă;

— *bioluminescența*, fenomen de luminescență rezultat în urma unor reacții de natură biologică, întîlnit mai ales în unele organisme vii (licurici, moluște, specii de pești, cefalopode etc.).

Eficiența luminoasă sau *randamentul de iluminare* (η_l) se folosește pentru aprecierea gradului de transformare al energiei absorbite în energie luminoasă emisă și se referă la valoarea fluxului emis (în lumeni) și puterea folosită efectiv (în wați).

Substanțele cristaline care la iradiere externă prezintă fenomenul de luminescență se numesc *luminofori*. În principiu, aceștia sînt constituiți dintr-o substanță cristalină de bază numită *gazdă* și din mici cantități de ioni străini numiți *activatori*. Cei mai importanți luminofori utilizați pot fi clasificați în: halogenuri neactivate (NaI și CsI), halogenuri monoactivate (cele alcaline cu Ag^+ , Tl^+), halogenuri dublu activate, oxizi simpli (Al_2O_3 , Y_2O_3), oxizi dubli (aluminați cu structură spinelică sau hexagonală), sulfuri sau seleniuri de zinc, cadmiu și altele (v. capitolul substanțe luminofore).

Principiul de funcționare a lămpilor fluorescente. În prezent, în tehnica iluminatului general se folosesc pe scară mare lămpi cu substanțe fluorescente, cu vaporii de mercur de joasă sau de înaltă presiune.

Lămpile cu vaporii de mercur de joasă presiune se compun dintr-un tub de sticlă pe pereții căruia s-a depus un strat subțire de substanță fotoluminescentă, umplut cu argon și vaporii de mercur la presiune scăzută (fig. 7.16). La capete, tuburile au câte o spirală de wolfram subțire (cathod fierbinte) care prin încălzire furnizează o mare cantitate de electroni rapizi. Aceștia

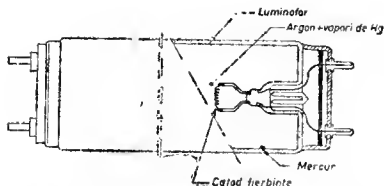


Fig. 7.16. Secțiune printr-o lampă cu vapori de mercur de joasă presiune (tub fluorescent).

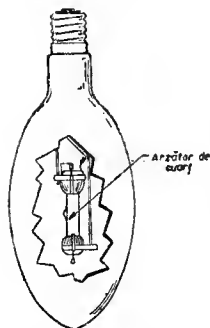


Fig. 7.17. Secțiune printr-o lampă cu vapori de mercur de presiune ridicată.

ionizează mediul, iar prin interacțiune cu atomii de mercur rezultă radiații ultraviolete, care, absorbite de stratul de luminofor, se transformă în lumină vizibilă.

Lămpile cu vapori de mercur la presiune ridicată se compun dintr-un arzător de cuarț montat într-un balon de sticlă umplut cu azot la presiune redusă (fig. 7.17). În acest tip de lampă, descărcarea electrică se produce în vaporii de mercur, a căror presiune în timpul descărcării se poate ridica la 5–6 atm. În aceste condiții, vaporii de mercur generează radiații ultraviolete și radiații vizibile din regiunea verde și albastră a spectrului. Depunând pe pereții interiori ai balonului un luminofor capabil să convertească componenta ultravioletă în lumină roșie vizibilă, din compunerca acesteia cu spectrul vizibil al mercurului (verde și albastru) va rezulta o sursă de lumină albă.

7.6. Substanțe amorfe

În ultimele două decenii s-au obținut o serie de materiale solide, amorfe, noi, cu calități deosebite, care deschid posibilități de utilizare dintre cele mai spectaculoase. În rîndul acestora, un loc aparte îl ocupă *sticlele metalice* și *semiconductorii amorfi*.

Sticlele metalice sînt aliaje de metale constituite din agregate de atomi dispuse întîmplător, care pot fi răcite pînă la temperatura mediului ambiant, fără a cristaliza.

Deoarece atomii acestora sînt legați prin legături metalice cu rază mare de acțiune, ele au unele proprietăți fizice surprinzătoare. În comparație cu oțelurile, au duritate relativ mare. De exemplu, sticlele metalice pe bază de fier sînt mai dure decît oțelurile obișnuite. Ele sînt deosebit de maleabile, în multe cazuri ductile și bune conducătoare de electricitate. Din punct de vedere magnetic, întocmai ca și substanțele cristaline, posedă o gamă largă de proprietăți magnetice, fiind, în special, substanțe feromagnetice

moi. De aceea, benzile și firele realizate din aceste materiale se magnetizează și demagnetizează ușor, fiind caracterizate prin permeabilități înalte și câmpuri coercitive joase. Dintre ele, sticlele metalice de tipul $Pb_{80}Si_{20}$ sînt slab paramagnetice, cele de tipul $Pd_{78}Si_{16}Cu_6$ sînt diamagnetice, iar cele de tipul $Mn_{75}P_{15}C_{10}$ antiferomagnetice. Curbele de magnetizare arată că sticlele magnetice prezintă o buclă de histerezis foarte îngustă, practic zero, indiferent de compoziția lor, care se apropie mai mult de forma dreptunghiulară.

De asemenea, ele prezintă o magnetostricțiune aproape nulă. Rezistivitatea lor crește foarte mult la temperaturi joase (*efectul Kondo*), iar valoarea minimă a rezistivității apare sub temperatura de ordonare magnetică. Față de agenții chimici se comportă ca substanțe puternic anticorozive.

Deși sînt mai puțin elastice decît sticla obișnuită, sticlele metalice sînt așa de fragile și pot fi deformat plastic. Spre deosebire de materialele amorf nemetalice care prezintă densități cu circa 15% mai mici decît ale stării cristaline, majoritatea sticlelor metalice au densități cu numai 1—2% mai mici decît ale fazei cristaline corespunzătoare. Prin laminare la rece sau prin iradiere cu particule accelerate, în sticlele metalice nu apar defecte de tipul vacanțelor.

Ruperea lor la întindere atestă faptul că au o structură de tip „congelată”, în zona de deformare curgerea plastică a sticlelor metalice fiind însoțită de regrupări ale atomilor, întocmai ca în cazul curgerii viscoase a lichidelor. Sticlele metalice pe bază de fier, cobalt, mangan, molibden și crom, prin îmbătrînire își pierde ductibilitatea, devenind fragile înainte de începerea cristalizării, spre deosebire de sticlele de nichel, paladiu și platină, care rămîn ductile.

Unele sticle metalice, cum sînt cele pe bază de paladiu-siliciu-argint, atenuează foarte puțin undele acustice.

Sticlele metalice se remarcă printr-o plasticitate mult mai mare decît a metalelor obișnuite, benzile de sticlă metalică putînd fi ușor îndoită fără a se rupe, ele rezistînd la eforturi de circa $1,75 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$, cum este cazul sticlelor de tipul paladiu-siliciu-cupru. Practic, sticlele metalice se află printre materialele cele mai rezistente de care dispune tehnica contemporană. În tabelul 7.5 se prezintă cîteva exemple de sticle metalice și unele proprietăți mecanice caracteristice. Datorită proprietăților remarcabile pe care le prezintă sticlele metalice, se întrezăresc de pe acum aplicații tehnologice superioare metalelor obișnuite. În particular, cele maleabile și cu rezistență mare pot fi folosite sub formă de fire pentru inserții în anvelopele autovehiculelor, în curelele de transmisie etc., cele cu rezistență și duritate mare la confecționarea dispozitivelor de tăiat, iar cele care atenuează foarte puțin undele acustice, la construirea de linii de întârziere și oscilatori mecanici.

Fiind materiale magnetice moi dar cu rezistență mecanică mare, sticlele metalice se pot utiliza la construirea de transformatoare, amplificatoare magnetice, capuri de înregistrare magnetică, iar datorită faptului că posedă bucle histerezis dreptunghiulare, se pot utiliza la construirea întrerupătoarelor bistabile și a elementelor de memorii magnetice.

Metodele de obținere a sticlelor metalice constau din tehnologii care asigură viteze foarte mari de răcire a metalelor topite. În special se folosesc

Exemple de sticle metalice și unele proprietăți mecanice caracteristice.

Sticla metalică	Temperatura de trecere la faza sticloasă, T_s (K)	Modul de elasticitate, E (GN/m^2)	Rezistența la rupere, σ_f (GN/m^2)	Duritatea Vickers, H_v (GN/m^2)
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$	—	—	3,85	8,60
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	700	124,0	3,10	7,60
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	650	68,0	1,36	3,25
$\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$	636	92,9	1,60	4,55
$\text{Pd}_{8}\text{Ni}_{12}\text{P}_{20}$	590	93,5	1,60	4,52
$\text{Pt}_{8}\text{Ni}_{12}\text{P}_{20}$	483	96,1	1,90	4,08
$\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$	740	76,0	2,0	5,40

te injectarea unui jet de metal topit în apă, sau tragerea topiturii printr-un capilar de cuarț aflat în apă.

Semiconductorii amorfi deși au structură electronică asemănătoare cu a cristalelor, în multe procese se comportă diferit, deoarece mobilitățile purtătorilor de sarcină sînt mult mai mici în substanțele amorfe decît în cele cristaline. Practic se folosesc straturi subțiri amorfe de siliciu sau germaniu dopate cu impurități pentru realizarea de joncțiuni $p-n$.

8.

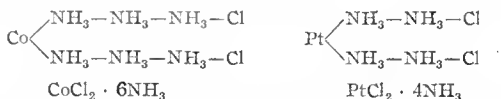
Capacitatea metalelor de a forma combinații complexe

Metalele, în particular ionii lor în diferite stări de oxidare, au capacitatea de a forma combinații complexe (compuși coordinativi), această tendință fiind mai accentuată la metalele tranzitionale din blocurile *d* și *5f* (actinoide).

Complecșii clasici sînt combinații de ordin superior, ionogeni: $K_3[Fe(CN)_6]$; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ etc. sau de tip neelectrolit: $[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]$, $[CrCl_3(NH_3)_3]$ etc. Cei ionogeni sînt formați dintr-o sferă de coordinare de tip *cation complex* ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$) sau *anion complex* ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ etc.) și o sferă de ionizare formată din ioni simpli sau complecși, legați prin electrovalențe de prima.

La complecșii de tip neelectrolit, întreaga moleculă aparține sferei de coordinare.

La început, B l o m s t r a n d (1869) a propus pentru aminele de cobalt (II) și platină (II) o structură plană, liniară, asemănătoare cu a moleculelor organice:



După o serie de tatonări și formulări date de J ö r g e n s e n, în spiritul teoriei clasice a valenței, W e r n e r (1893) a elaborat teoria coordinației, emițînd două postulate fundamentale, prin care se lărgește noțiunea de valență cu cea de valență secundară și se introduc pentru prima dată, în chimia anorganică, reprezentările spațiale.

8.1. Teoria coordinației a lui Werner. Sfera și numărul de coordinare

Teoria coordinației a lui Werner. Conform primului postulat, în formarea combinațiilor complexe, unii atomi posedă, pe lângă valențe principale (normale), și valențe secundare (reziduale) (fig. 8.1).

După cel de al doilea postulat, legăturile de valență principale și secundare sînt dirijate în spațiu, admițîndu-se pentru prima dată un model structural steric, profund diferit de cel plan (fig. 8.2). Grație acestui postulat, a fost posibilă explicarea a numeroase proprietăți cum sînt cele de izomerie geometrică și optică, frecvent întîlnite la combinațiile complexe.

Privită retrospectiv, teoria coordinației, fundamentată de Werner, ne uimește prin ingeniozitatea și puterea de previziune, fapt care i-a permis să reziste de-a lungul timpului, fiind capabilă să explice în mod convingător formarea, existența și unele proprietăți fizico-chimice ale combinațiilor complexe.

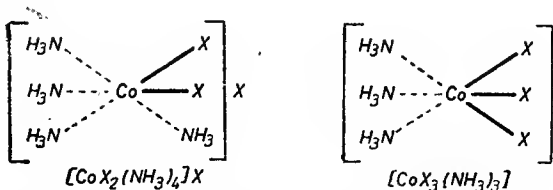


Fig. 8.1. Structuri de combinații complexe conținînd valențe principale (—) și valențe secundare (....).

Sfera de coordinare, delimitată prîu paranteze pătrate, cuprinde un atom sau ion metalic central, denumit *generator de complex*, înconjurat (coordonat) de un număr bine definit de ioni sau molecule, cunoscute sub numele de *liganzi*. De exemplu: $Ni^0(CO)_4$, $[Co^{3+}(NH_3)_6]Cl_3 \cdot K_4[Fe^{2+}(CN)_6]$ etc.

Din punct de vedere electric, sfera de coordinare poate fi:

- cation: $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ etc.;
- anion: $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ etc.;
- neutră: $[CrCl_3(NH_3)_3]$, $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, $Ni(CO)_4$ etc.

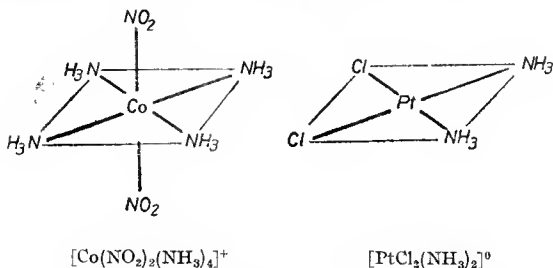
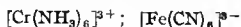


Fig. 8.2. Exemple de structuri ale unor ioni complecși.

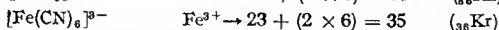
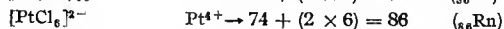
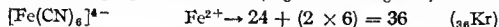
Sarcina ei este dată de suma algebrică a sarcinilor electrice ale ionului central și ale liganzilor :



$$3 \oplus + (6 \times 0) = 3 \oplus; 3 \oplus + (-1 \times 6) = 3 \ominus$$

Pentru a pune de acord teoria coordinației a lui Werner cu noțiunea de valență secundară, Lewis (1916) presupune că fiecare ligand cedează ionului central o pereche de electroni, realizând o legătură coordinativă (dativă) $\text{M} \leftarrow \text{L}$ (fig. 8.3).

Ionii generatori de complecși, prin acceptarea de perechi de electroni de la liganzi, tind să realizeze configurația electronică a gazului rar următor, sau să se apropie de aceasta (*regula lui Sidgwick*). De exemplu :



Pentru dovedirea existenței ionilor complecși în soluție, Werner și Miolati au utilizat metoda conductometrică. Măsurând conductibilitățile electrice molare la o familie de ammine de cobalt (III), s-a construit curba în funcție de numărul ionilor din soluție (fig. 8.4). O altă cale simplă,

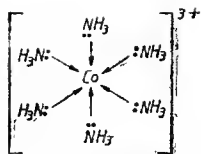


Fig. 8.3. Formarea legăturilor coordinative în ionul complex de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

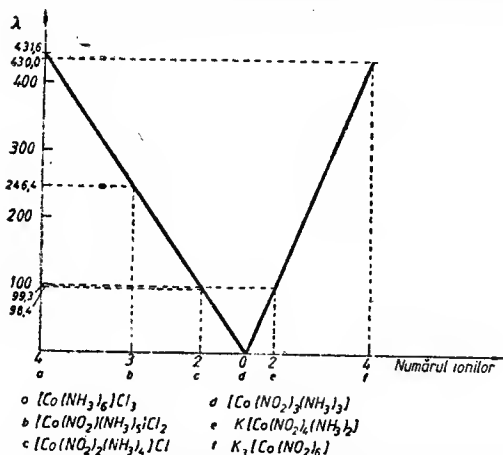
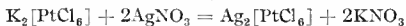


Fig. 8.4. Variația conductibilităților molare ale unor soluții de ammine complexe de cobalt (III), în funcție de numărul ionilor prezenți în soluție.

de dovedire a existenței ionilor complecși clasici, sînt reacțiile de dublu schimb. Astfel, prin tratarea $K_2[PtCl_6]$ cu ioni de argint, nu are loc precipitarea ionilor de clor:



În prezent, se folosesc metode moderne de investigare cum sînt: spectrometria în UV, în IR, de radiații X, RES, RMN, determinarea de greutate moleculară, de momente magnetice, metoda atomilor marcați și altele.

Numărul de coordinare se referă la numărul de atomi donori, prin care unul sau mai mulți liganzi se pot lega direct de ionul sau atomul central din sfera de coordinare a unei combinații complexe. El depinde în principal de natura ionului central și a liganzilor, precum și de o serie de factori cum sînt: temperatura, pH-ul, concentrația, natura dizolvantului și alții. Unii ioni metalici pot să prezinte mai multe numere de coordinare pentru o stare de oxidare dată, iar pentru același număr de coordinare pot să adopte uneori mai multe tipuri de configurații spațiale. De exemplu, spre deosebire de cobaltul (III), care apare numai hexacoordinat în toți complecșii săi, nichelul (II), în funcție de natura ligandului, poate forma complecșii hexacoordinați cu structură octaedrică, pentacoordinați cu structură de piramidă tetragonală sau tetracoordinați cu structură tetraedrică, uneori chiar plan-pătrată.

Numerele de coordinare pot lua valori de la 2—12, cele mai frecvente fiind 6 și 4.

Numărul de coordinare 2 este caracteristic ionilor centrali cu rază și sarcină mică, avînd structură electronică $(n-1)d^{10}$, cum sînt cei de cupru (I), argint (I), aur (I), mercur (I) și (II). Lui îi corespunde o structură spațială liniară (digonală), cu două legături opuse, formate prin hibridizări de tip sp , ds , dp , sf sau df (fig. 8.5). Dintre complecșii de acest gen, se menționează:

- diamminele: $[Cu(NH_3)_2]X$; $X = Br, I, SCN$; $[Ag(NH_3)_2]OH$ și $[Hg(NH_3)_2]X_2$; $X = Cl, Br, I$;
- dicianocomplecșii: $M[Ag(CN)_2]$; $M[Au(CN)_2]$; $M = Na, K$.

Numărul de coordinare 3 este foarte rar întîlnit la combinațiile complexe. Prin hibridizări sp^2 , d^2s sau dp^2 , se realizează structuri plane, trigonale, care închid, între legături, unghiuri de 120° , uneori aceste structuri fiind piramidal-trigonale, în urma unor hibridizări p^3 sau f^3 (fig. 8.6). Numărul de coordinare 3 este caracteristic halogenurilor și pseudohalogenurilor complexe de cupru (I), argint (I), zinc (II), cadmiu (II) și mercur (II) în soluții apoase de săruri alcaline:

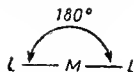
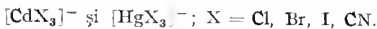
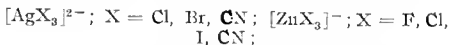


Fig. 8.5. Structură digonală corespunzătoare numărului de coordinare doi.



Numărul de coordinare 4 este foarte des întîlnit, în special, la complecșii metalelor tranziționale. În funcție

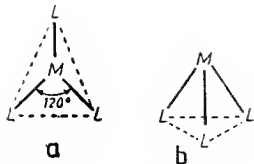


Fig. 8.6. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare trei:

a — plan-trigonală; *b* — bipiramidal-trigonală.

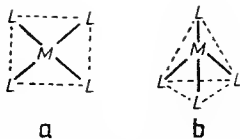


Fig. 8.7. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare patru:

a — plan-pătrată; *b* — tetraedrică.

de structura electronică a ionului central și de tipul de hibridizare, lui îi corespund două tipuri de structuri spațiale (fig. 8.7):

— *structura plan-pătrată*, care se realizează în cazul ionilor centrali cu structură electronică d^8 prin hibridizări dsp^2 .

Ea este, caracteristică complexilor de nichel (II), paladiu (II), platină (II) și aur (III): $M_2[Ni(CN)_4]$; $M = Na, K, M_2[PdX_4]$; $X = Cl, Br$; $K_2[Pd(CN)_4]$; $M_2[PtX_4]$; $X = Cl, Br, I, SCN, CN$, iar $M = Na, Rb, Cs, NH_4$; $M[AuCl_4]$; $M = Li, Na, K, Cs, NH_4, Ag$;

— *structura tetraedrică*, care se realizează în cazul ionilor centrali cu structură electronică d^{10} , prin hibridizări sp^3, d^3s , sau sf^3 , de exemplu în cazul complexelor de fier (II), cobalt (II), zinc (II), cadmiu (II), mercur (II) etc: $(Et_2N)_2[FeCl_4]$; $(Et_2N)_2[Fe(CN)_4]$; $M_2[Co(NCS)_4]$; $M_2[Co(NO_3)_4]$; $K_2[Zn(CN)_4]$; $K_2[Cd(CN)_4]$; $K_2[Hg(CN)_4]$; $K_2[Hg(SCN)_4]$ etc.

Numărul de coordinare 5 este relativ rar întâlnit și lui îi corespund două structuri spațiale (fig. 8.8):

— *structura de bipiramidă trigonală*, cu hibridizare dsp^3 sau d^3sp ca în cazul unor metalcarbonili: $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$;

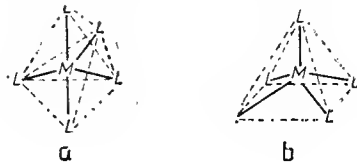
— *structura de piramidă pătratică*, cu hibridizare d^4s sau d^2sp^2 , ca în cazul $K_3[Co(CN)_5]$, $(NR_4)_2[RuCl_5]$, $(Et_2N)_2[InCl_5]$ etc.;

Numărul de coordinare 6 este cel mai răspândit în majoritatea complexelor clasici, care prezintă structură octaedrică (fig. 8.9), realizată prin hibridizare d^2sp^3 , mai rar sp^3d^2 sau d^2sf^3 .

Majoritatea metalelor tranziționale formează complecși cu simetrie octaedrică, în mod deosebit remarcându-se: cromul (II), fierul (II) și (III)

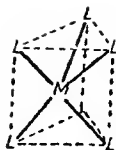
Fig. 8.8. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare cinci:

a — bipiramidă trigonală; *b* — piramidă pătratică.





a

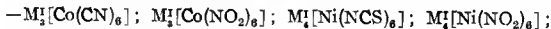
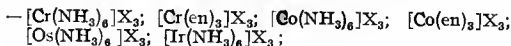
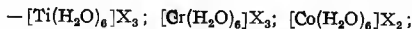


b

Fig. 8.9. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare șase:

a — octaedrică; b — prismă trigonală.

cobaltul (II) și (III), nichelul (II), ruteniul (II), rodiul (III), iridiul (III), paladiul (IV) și platina (IV). Dintre complecșii octaedrici se menționează:

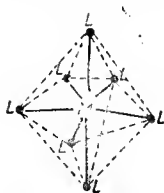


Numărul de coordinare 7, întâlnit la unii complecși de zirconiu (IV), hafniu (IV), niobiu (V), tantal (V), uraniu, neptuniu, și plutoniu (V), prezintă trei poliedre de coordinare (fig. 8.10):

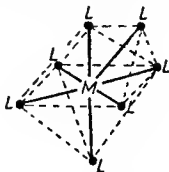
— *bipiramidă pentagonală*, cu hibridizare d^3sp^3 , ca în cazul $\text{M}_2^{II}[\text{ZrF}_7]$ și $\text{M}_2^{II}[\text{HfF}_7]$; M = Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; $[\text{Zr}_4(\text{OH})_6(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{M}_2^{II}[\text{UO}_2\text{F}_5]$; $\text{K}_3[\text{NbO}_2\text{F}_5]$;

— *octaedru (mono)-piramidal*, cu hibridizare d^5sp , în complecșii: $\text{K}_3[\text{NbOF}_6]$ și $(\text{NH}_4)_3[\text{NbOF}_6]$;

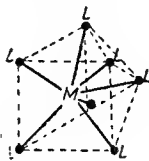
— *prismă trigonală (mono)-piramidală*, d^4sp^2 , în cazurile: $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, $\text{Rb}_2[\text{UF}_7]$, $\text{Rh}_2[\text{NpF}_7]$, $\text{Rb}_2[\text{PuF}_7]$.



a



b



c

Fig. 8.10. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare șapte:

a — bipiramidă-pentagonală; b — octaedru(mono)piramidal; c — prismă trigonală(mono)-piramidală.

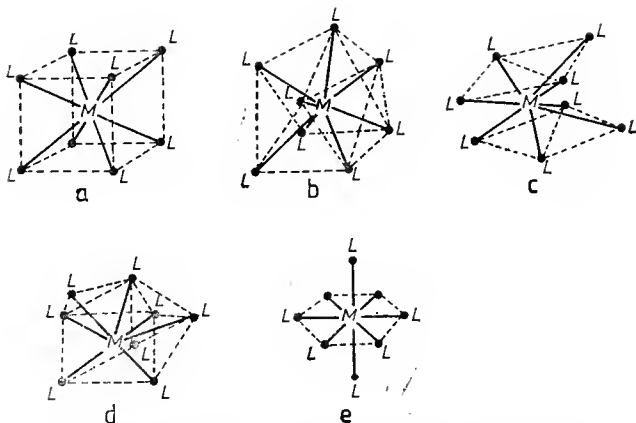
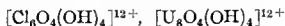


Fig. 8.11. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare opt:
 a — cubică; b — antiprismatică; c — prismatic-trigonală + 2; d — dodecaedrică; e — piramidal-hexagonală.

Numărul de coordinare 8, întâlnit la peste o treime din elemente, în minerale, aliaje și complecși. El poate determina cinci tipuri de poliedre de coordinare (fig. 8.11):

— octacoordinanța cubică, d^5sp^3 , caracterizează compușii de tip cușcă, în particular clusterii: $[W_6Cl_8]^{4+}$, $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ sau compușii de tip:



— octacoordinanța antiprismatică, d^4sp^3 , este prezentă în cazul complecșilor cu liganzi monodentați: $[M(H_2O)_8]O_2$; $M = Ca, Sr, Ba$; $Cu_2[ZrF_8]$; $Na_3[TaF_8]$; $K_2[ReF_8]$; $(NH_4)_4[UF_8]$, $(NH_4)_4[AnF_8]$; $An = Pa, Am, Np, Pu$; $H_4[Mo(CN)_8] \cdot 6H_2O$; $H_4[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$ la β -dicetone; $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$; $[M(acac)_4]$; $M = Zr, Hf, Th, U$ și la complecșii oligonucleari cum sînt: $[Zr(H_2O)_4(OH)_2]_4Cl_8 \cdot 12H_2O$, $[Hf(H_2O)_4(OH)_2]_4Cl_8 \cdot 12H_2O$;

— octacoordinanța prismatic-trigonală + 2, cu hibridizare d^4sp^3 , este prezentă la „criptații” metalelor alcaline cu diaminohexacteri triciclici și la complexul de toriu: $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_4]$;

— octacoordinanța dodecaedrică, d^4sp^3 , este caracteristică mai ales complecșilor tetrakis-chelatici cu iuele triatomice, tetraatomice, pentaatomice și hexaatomice, precum și chelaților cu liganzi polidentati.

De exemplu :

a) *chelați cu inele triatomice*; tetraperoxosăruri de tipul: $[MV(O_2)_4]^{3-}$; $MV = Cr, V, Nb, Tc$ și $[MVI(O_2)_4]^{2-}$; $MVI = Mo, W$;

b) *chelați cu inele tetraatomice*: tetranitratocomplecși de tipul: $Na_n[M(NO_3)_4]$; $M = Hf, Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ni, Cu, Pd$, lantanoide și $M[Au(NO_3)_4]$; $M = K, Rb, Tl, NH_4$;

c) *chelați cu inele pentaatomice*: tetraoxalatosărurile de tipul: $Na_4[MIV(C_2O_4)_4]$; $MIV = Zr, Hf, Th, U, Np$;

d) *chelați cu inele hexaatomice*: complecși cu liganzi β -ceto-enolice, cum sînt hexafluoro-acetilacetonat (hfacac) și trifluoracetil acetonat (tfacac): $Cs[Y(hfacac)_4]$; $NH_4[Pr(tfacac)_4]$;

e) *chelați cu liganzi polidentati*, de tipul celor cu complexoni: $K_3[M(enta)_3]$; $M = Zr, Hf$; $[Ln(enta)_3]$; $Ln = Y, Ce-Lu$; sau cu criptații din grupa politerilor macrociclici.

— *octacoordinanța bipiramidal-hexagonală, $f^2d^3sp^2$* , formează chelați cu inele triatomice, tetraatomice, pentaatomice și hexaatomice. De exemplu :

a) *chelați cu inele triatomice*: $[UO_2(O_2)_3]^{4-}$;

b) *chelați cu inele tetraatomice*: chelați care conțin oxoanioni: carbonat, azotat, acetat etc.: $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$; $[AnO_2(CH_3COO)_3]^-$; $An = U, Np, Pu, Am$; $[AnO_2(NO_3)_3]^-$; $An = U, Np, Pu, Am$;

c) *chelați cu inele pentaatomice rezultați prin tratarea sărurilor de uranil cu acid oxalic, cupferonul, 8-hidroxiclolină, tropeolină*, de exemplu: $Na_4[UO_2(C_2O_4)_3]$, $Na[UO_2(cupferon)_3]$;

d) *chelați cu inele hexaatomice*, în cazul complecșilor cu acetalcetona, de exemplu: $K[UO_2(acac)_3]$ și al criptațiilor de metale alcaline cu dibenzo-18-coroană-6, care sînt coordinați hexagonal în plan, iar virfurile fixează două molecule de apă.

8.2. Liganzi

Liganzii sînt ioni sau molecule neutre conținînd unul sau mai mulți atomi coordinatori, atașați direct de un atom central, capabili de a ceda electroni acestui atom, care funcționează ca acceptor de electroni. Grupele conținînd mai mult de un atom coordinator se numesc *liganzi polidentati*, astfel că după numărul de atomi coordinatori, ei pot fi clasificați în liganzi monodentați, bidentati ș.a. În cazul cînd un ligand este atașat de un atom central prin doi sau mai mulți atomi coordinatori, el se numește *ligand chelatic*, iar cînd este atașat la mai mulți atomi centrali, el poartă numele de *grupă punte* (grupă de legătură).

Liganzii monodentați ocupă un singur punct coordinativ al complexului, iar atașarea de atomul central se face printr-un singur atom coordinator. Ei pot fi clasificați în :

— anioni monoatomici: $F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H^-$;

— anioni poliatomici: $CN^-, SCN^-, N_3^-, NO_2^-, NO_3^-, HO^-, NH_2^-$ etc;

— molecule neutre: $H_2O, NH_3, N_2H_4, CO, py$, fosfină, uree, tiouree, tributilfosfat (TBP) etc.

Gruparea NO_2^- funcționează ca ligand ambidentat, deoarece prezintă doi izomeri monovalenți :

— *forma nitro* ($-NO_2$), care coordinează la metale prin atomul de azot, imprimînd complecșilor culoarea galbea, de exemplu: $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$;

— *forma nitrito* ($-ONO$) coordinați la metale prin atomul de oxigen ($-ONO$), imprimînd complecșilor culoarea roșie, de exemplu: $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$ fenomenul fiind cunoscut sub numele de *izomerie de legătură*.

Gruparea SCN^- , de asemenea, funcționează ambidentat, coordinând la metale fie prin atomul de azot: $\text{M}-\text{NCS}$, fie prin atomul de sulf: $\text{M}-\text{SCN}$, de exemplu: $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ și $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$.

Apa, ca ligand monodentat, generează complecși omogeni denumiți *aquasăruri* sau participă alături de alți liganzi la formarea de complecși micști.

La metalele de tip *s* și *p*, tendința de formare a *aquasărurilor* este foarte redusă. Prin spectroscopie RMN s-a demonstrat existența în soluțiile apoase a ionilor: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. În stare solidă ionii de calciu, stronțiu și bariu formează octahidrați de tipul $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{OH})_2$ și octaaquaperoxizi $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{O}_2$ cu simetrie antiprismatică. Soluțiile clorhidrice de diclorură de beriliu separă cristale monocline, incolore de $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, iar tetracloroplatinatul de sodiu separă un compus de forma $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{PtCl}_4]$, un rar exemplu de cation alcalin hidratat într-o sarcă.

Metalele tranzitionale de tip *d* și *f* formează cu multă ușurință aquaioni cum sînt:

— $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de culoare verde; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ roz, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ albastru etc. De asemenea, au fost separați aquacomplecși omogeni în stare solidă. Cei mai importanți pot fi clasificați în:

— $[\text{M}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_n$, unde $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+} \dots$ iar $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3 \dots$

— $[\text{M}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_n$, unde $\text{M}^{n+} = \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

Se cunosc numeroase clase de complecși micști cu amine și liganzi anionici, ca de exemplu: aquapentaammine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$, diaquatetraammine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$, triaquatrimmine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}_3$ ș.a. Unii aquacomplecși de metale tranzitionale (Ti, Cr, Co), în soluții apoase, prezintă fenomenul de *izomerie de hidratare*.

Amoniacul ca ligand monodentat coordinează la ionii metalici, generînd complecși omogeni denumiți *ammine*, iar alături de alți liganzi poate participa la formarea unor complecși micști. Cele mai importante ammine complexe se pot clasifica în:

— *diammine* de tipul $[\text{M}^{n+}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_n$, unde $\text{M}^{n+} = \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$, iar $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, uncori $\text{I}, \text{OH}, \text{N}_3$;

— *tetraammine* de tipul $[\text{M}^{n+}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_n$, unde $\text{M}^{n+} = \text{Ti}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$, iar X variază în funcție de atomul central, în general fiind ion de halogen, NO_2^- , NO_3^- etc;

— *hexaammine* de tipul $[\text{M}^{n+}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_n$, unde $\text{M}^{n+} = \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mo}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Ru}^{3+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Zn}^{2+}$.

Liganzii polidentati pot fi de natură anorganică, dar mai ales organică, iar după numărul de atomi coordinatori, pot fi: bi-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, sau decadentați. Cei mai importanți liganzi polidentati sînt:

Liganzii bidentati anorganici: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, O_2^{2-} , NO_2^- și NO_3^- . În anumite condiții ei pot funcționa ca monodentați. În particular, ionul azotat NO_3^- se fixează chelatic la ionul metalic central, închizînd inelele

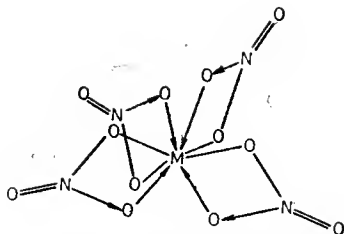


Fig. 8.12. Structura tetrakis-chelaților
metalici de tipul:
 $[M^{IV}(\text{NO}_3)_4]$, unde $M^{IV} = \text{Ti, Zr, Hf, Pu}$.

heteroatomice (fig. 8.12), ca în cazul chelaților de tip: $[M^u(\text{NO}_3)_4]^{2-}$; $M^u = \text{Co, Ni, Cu, Zn etc}$; $[M^{III}(\text{NO}_3)_4]^-$; $M^{III} = \text{Al, Fe, Co, Au}$; $[M^{IV}(\text{NO}_3)_4]$; $M^{IV} = \text{Ti, Zr, Hf, Pu}$ și $[\text{MO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$; $M = \text{U, Np, Pu}$.

Liganzii bidentati organici pot fi: acizi monocarboxilici (acidul acetic, propionic), acizii dicarboxilici (acidul oxalic, malonic), hidroxiacizii (acidul glicolic, lactic), acizii fenolici (acidul salicilic), aminoacizii și alții (fig. 8.13):

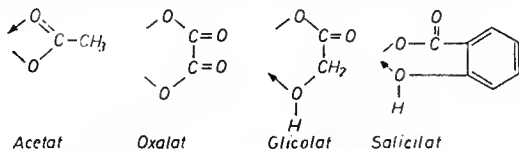
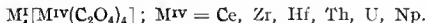
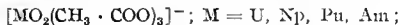


Fig. 8.13. Exemple de liganzi organici bidentati.

Dintre complecși se menționează cei cu acidul acetic și cu acidul oxalic:



— α -Dioximele în special glioxima (H_2diox) și dimetilglioxima (H_2dmg) generează liganzi bidentati care coordonează prin atomii de azot (fig. 8.14), rezultind chelați cum sint cei de tipul: $[M(\text{Hdiox})_2]$; $M = \text{Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Pd, Mn, Zn, Rh}$.

Bis-dimetilglioxima de nichel (II) $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ are structura prezentată în figura 8.15.

De asemenea, β -dicetonele generează liganzi bidentati care coordonează prin atomii de oxigen (fig. 8.16), rezultind chelați ca de exemplu: $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]^-$.

Aproape toate anilinele organice pot funcționa ca liganzi bidentati. Dintre diaminele alifaticе (fig. 8.17) se remarcă etilendiamina (en), care este un agent ideal de chelare. De exemplu, în cazul cobaltului cele mai importante etilendiamine sînt de forma: $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}_3$, unde $\text{X} = \text{OH, F, Cl}$,

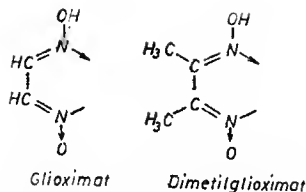


Fig. 8.14. Exemple de liganzi ai α -dioximelor.

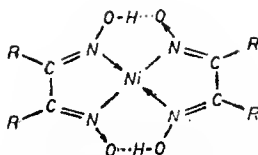


Fig. 8.15. Structura dimetilgloximatului de nichel; $R = CH_3$.

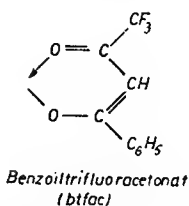
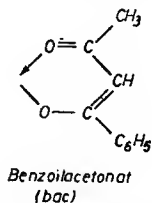
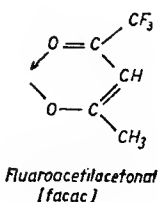
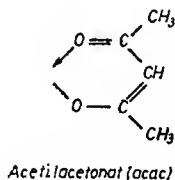


Fig. 8.16. Exemple de liganzi ai β -dicetonelor alifaticе și arilice.

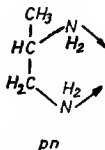
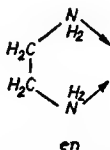


Fig. 8.17. Exemple de liganzi bideuțați ai diaminelor organice alifaticе.

Br, I, NO₂, NO₃, ClO₄, CNS, IO₄, CN, ș.a. la sinteza și studiul cărora G. Spacu și colab. și-au adus o însemnată contribuție. Dintre diaminele heterociclice, cele mai importante generatoare de che-lăți sînt:

α , α' -dipiridilul (dpy) și 1,10-fenantrolina (phen), care formează 1-3 cicluri pentaato-mice hidratate cu ionii metale-lor tranziționale $3d^5-3d^{10}$ și $4d^5-4d^{10}$ (fig. 8.18), rezultînd compuși cum sînt: $[M(dpy)_2]^{2+}$;

$M = Cu, Zn, Cd, Ni$; *cis*- $[CoCl_2(dpy)_2]X$; $X = Cl, I$; $[Co(NO_2)_2(phen)_2]NO_3$; $[CoCl_2(phen)_2]X$; $X = Cl, Br, I, ClO_4, NO_3$ etc.

Liganzii tetradențați pot fi omogeni cînd atomii donori sînt de aceeași specie și micști cînd sînt de specii diferite. Principalii generatori de liganzi omogeni sînt tetraaminele liniare, tetraaminele ciclice, bis-bazele Schiff și altele, care se fixează la atomul central prin 4 atomi de azot (fig. 8.19). De exemplu:

— trietilentetraamina:

(trien) $\sim H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$
formează complexi cum este $[Co(trien)X_2]^+$;

— cyclamul $\sim 1,4,8,11$ -tetraazociclotetradecan, generează complexi cu configurație geometrică *trans*, de exemplu:

trans- $[Co(cyclam)X_2]^+$; $X = Cl, Br, NO_2, NCS$

— bis-bazele Schiff tetradentate omogene rezultă prin condensarea a două molecule de aldehydă cu o diamină (fig. 8.20).

Principalii generatori de liganzi tetradențați micști sînt substanțe din grupa complexonilor și bis-baze Schiff. De exemplu: acidul nitriltri-acetic (H₃nta) sau complexon I (trilon), aflat în soluție în formă betainică, coordonează la ionii metalici prin atomul de azot și trei atomi de oxigen

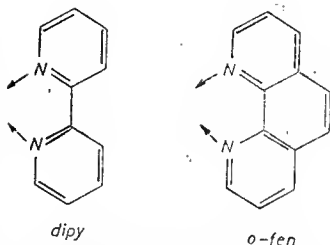


Fig. 8.18. Exemple de liganzi bidențați ai diamini-
nelor organice heterociclice.

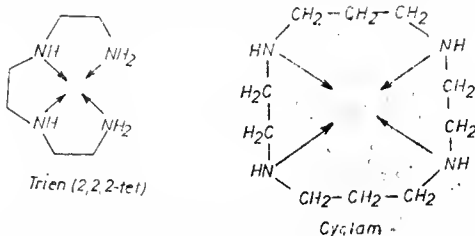
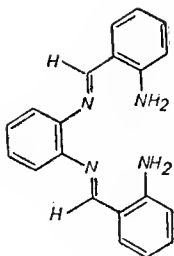
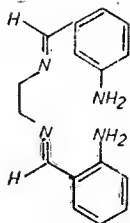


Fig. 8.19. Liganzi tetradențați din grupa tetraaminelor liniare și ciclice.



Biquin-phen

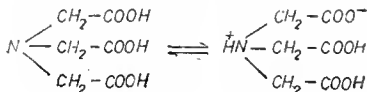


Biquin-en

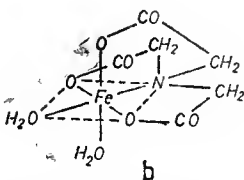
Fig. 8.20. Structura unor bis-baze Schiff omogene.

carboxilici, închizând inele pentaatomice (fig. 8.21), când rezultă complecși de tipul $[M^{II}(nta)]^-$; $M^{II} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb}$ sau de tipul $[M^{III}(nta)_2]^{3-}$ în cazul lantanoidelor și actinoidelor;

— bis-bazele Schiff tetradentate mixte rezultă prin condensarea oxialdehidelor și oxiketonei cu diamine alifatiche. De exemplu, folosind baza Schiff etilendiimino-bis-acetilacetonă (H_2ec) rezultată prin condensarea etilendiaminei cu acetilacetonă (fig. 8.22) se obțin chelați ai cobaltului de tipul:



a



b

Fig. 8.21. Acidul nitrilotriacetic:

a — în echilibru cu forma betainică; *b* — într-un complex chelatic cu fierul (II).

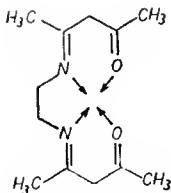


Fig. 8.22. Structura bis-bazei Schiff H_2ec .

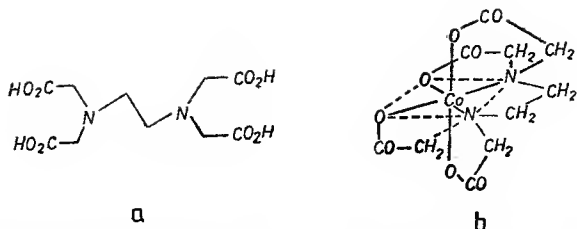


Fig. 8.23. Structura acidului etilendiamintetraacetic (a) și a chelatului de cobalt (III) (b)

Liganzii hexadentați sint generați de substanțe din grupa complexonilor, polieterilor macrociclici, baze Schiff și altele. De exemplu:

— acidul etilendiamintetraacetic (H₄edta) complexon II (trilon B) formează chelați de tip [M^{III}(edta)]⁻. Structura chelatului de cobalt (III) este dată în figura 8.23;

— *polieterii macrociclici hexadentați*, (fig. 8.24) coordonează în special metalele alcaline, hexagonal planar (v. fig. 9.2).

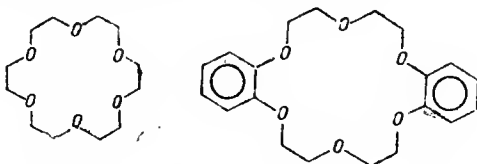
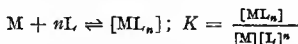


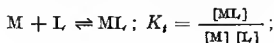
Fig. 8.24. Exemple de polieteri macrociclici hexadentați.

8.3. Formarea și stabilitatea combinațiilor complexe

Criteriul fundamental de apreciere a stabilității termodinamice a complexelor îl constituie determinarea constantei de echilibru a reacției de formare, denumită *constantă de stabilitate* (K)



De fapt, în cazul complexelor aflați în soluție, unde se produc o serie de reacții în trepte, valoarea constantei de stabilitate totală (K_t) este dată de produsul constantelor de echilibru ale acestor reacții:



$$ML + L \rightleftharpoons ML_2; K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]};$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n; K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

$$K_t = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$$

Inversul constantei de stabilitate, care se referă la procesul de disociere a complexilor, se numește *constantă de nestabilitate* (K_i) și se notează cu β :

$$K_i = \beta = 1/K_t$$

În tabelul 8.1 sînt trecute valorile constantelor de stabilitate ale unor ioni complecși.

8.4. Capacitatea ionilor metalici de a forma complecși

Deși majoritatea ionilor metalici pot participa la formarea de combinații complexe de tip clasic sau de chelați, există deosebiri esențiale în funcție de structura electronică, de raza și sarcina lor:

— cationii metalelor de tip *s* (cu excepția Li^+ și Be^{2+}) manifestă cea mai scăzută capacitate de a forma complecși clasici. În schimb ei pot genera chelați cu liganzii polidentati, cu mai mult de 4 atomi donori, cum sînt cei din grupa complexonilor, dar mai ales cu macrociclurile naturale sau artificiale, formînd „criptați”;

— cationii metalelor de tip *p* (periodele 4—6) și ai metalelor din grupul IB și IIB au o tendință mai accentuată de a forma complecși cu numere de coordinare 2, 4 și 6;

— cationii metalelor tranziționale *d* și *f*, parțial ocupați cu electroni, prezintă cea mai mare capacitate de a forma compuși coordinativi din cele mai diverse clase și cu numere de coordinare variabile, cele mai frecvente fiind 4 și 6.

Cu toate eforturile depuse, nu s-a reușit stabilirea unei serii care să cuprindă ioni metalici în ordinea capacității de a forma complecși cu diverși liganzi. În schimb, Irving și Williams au stabilit o serie cu ordinea în care variază stabilitatea complexilor în

Tabelul 8.1

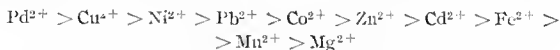
Constantele de stabilitate ale unor ioni complecși.

Complexul	log K_t	Complexul	log K_t
$[Ag(NH_3)_2]^+$	7,23	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	13,75
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	7,25	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	16,9
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	4,39	$[Ag(SCN)_2]^-$	-3,74
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	35,21	$[Au(SCN)_2]^-$	25
$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	4,25	$[Au(SCN)_4]^-$	56
$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	19,3	$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	1,04
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,01	$[Cr(SCN)_6]^{3-}$	0,7
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	8,70	$[Cu(SCN)_4]^{2-}$	6,52
$[Ag(CN)_2]^-$	19,85	$[Fe(SCN)_6]^{3-}$	1,96
$[Au(CN)_2]^-$	38,3	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	21,99
$[Au(CN)_4]^-$	56	$[HgI_4]^{2-}$	1,54
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	18,78	$[PdCl_4]^{2-}$	12,30
$[Co(CN)_6]^{4-}$	19,09	$[PdBr_4]^{2-}$	13,1
$[Co(CN)_6]^{3-}$	6,4	$[PtCl_4]^{2-}$	16
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	25	$[PtBr_4]^{2-}$	18
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	24	$[TiBr_4]^{2-}$	20,2
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	31	$[TiI_4]^{2-}$	30,29
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	41,52	$[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$	7,04

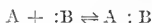
cazul metalelor $3d$ în starea de oxidare (II), independent de numărul și natura liganzilor coordinați:



O serie asemănătoare nu s-a putut stabili pentru metalele în starea de oxidare (III), în schimb s-au elaborat mai multe serii pentru un anumit tip de ligand. De exemplu, stabilitatea chelaților cu etilendiamina descrește în ordinea:



Interpretînd formarea legăturilor metal-ligand de tip donor-acceptor ca rezultat al unor reacții de tip acid-bază Lewis:



în care A este acid Lewis sau acceptor de electroni (ion metalic), iar B — bază Lewis sau donor de electroni (liganzi). Pe a r s o n a dat o nouă clasificare a ionilor metalici generatori de complecși și a liganzilor.

În conformitate cu teoria acizilor duri și moi, s-au clasificat ionii metalici generatori de complecși și liganzii în *duri* (clasa (a)) și *moi* (clasa (b)) (tabelul 8.2). Pe baza acestei clasificări, ionii metalici de clasă (a) au tendința de a coordina cu prioritate liganzi *duri* în ordinea: $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, și $\text{O} \gg \text{S} \sim \text{Se}$; $\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$, iar cei de clasă (b) liganzi *moi*, în ordinea: $\text{S} \sim \text{C} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$.

Tabelul 8.2

Clasificarea ionilor metalici formatori de complecși și a liganzilor.

Clasa (a) sau „duri”	Intermediari	Clasa (b) sau „moi”
Ioni metalici generatori de complecși		
$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Be}^{2+},$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+},$ $\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+},$ $\text{La}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ce}^{3+},$ $\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{Pu}^{4+},$ $\text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{WO}_2^{2+}, \text{VO}_2^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+},$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+},$ Bi^{3+}	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Te}^+, \text{Hg}_2^{2+},$ $\text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Rh}^{2+},$ $\text{Pt}^{4+}, \text{Tl}^{3+}$
Liganzi		
$\text{HO}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-,$ $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{COO}^-,$ $\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{ROH},$ $\text{R}_2\text{O}, \text{RNH}_2$	$\text{N}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-},$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	$\text{I}_3^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-},$ $\text{CO}, \text{PH}_3, \text{C}_2\text{H}_4, \text{R}_3\text{P},$ $(\text{RO})_3\text{P}, \text{H}^+$

Stabilitatea chelaților este sensibil afectată de mărirea și numărul ciclurilor chelatice, precum și de efectele sterice.

Mărirea ciclurilor chelatice, respectiv numărul atomilor din inel este cuprins între 3—6 la chelații obișnuiți, între 10—12 la cei cu baze Schiff

și poate ajunge pînă la 60 de atomi la criptații cu polieteri macrociclici macrotetraciclici etc.

Cele mai puțin stabile și mai puțin frecvente sînt ciclurile triatomice și tetraatomice. Nestabilitatea ciclurilor triatomice se datorește în principal unor efecte sterice, cum este cazul complexelor de platină (II) cu hidrazina, de tipul $[PtX_2(N_2H_4)]$; $X = Cl, NO_2$.

La ciclurile tetraatomice, nestabilitatea este cauzată de diferența dintre razele atomilor componenți și de diferența unghiurilor de valență, ca de exemplu în tetraamminele de cobalt (III) de tipul: $[CoL(NH_3)_4]^+$, unde $L = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$ sau în tetranitrocomplexii: $[Co(NO_3)_4]^-$, $[Au(NO_3)_4]^-$ etc.

Cele mai frecvente și mai stabile sînt ciclurile pentaatomice și hexaatomice, mai ales atunci cînd liganzii nu conțin duble legături. Dintre chelații cu cicluri pentaatomice, se menționează cei cu α -dioxime, cu diamine în particular cu etilendiamina, cu oxina, acizii organici dicarboxilici, hidroxiazicii, complexonii (H_3nta , H_4edta) etc. Ciclurile hexaatomice sînt mai stabile decît cele pentaatomice, atunci cînd conțin liganzi aromatici sau cu legături conjugate. β -Dicetonele și salicilaldehida se remarcă prin capacitatea de a genera chelați cu inclc hexaatomice.

Numărul ciclurilor chelatrice influențează sensibil stabilitatea complexelor respectivi. În general, cu creșterea numărului de inele, crește stabilitatea chelaților. De exemplu, chiar în cazul compuşilor cu inele triatomice, cum este al unor peroxizi ($[M(O_2)_4]^{2-}$; $M = V, Nb, Ta$), li se mărește stabilitatea, datorită coexistenței a patru astfel de cicluri chelatrice în moleculă. Stabilitatea remarcabilă a complexonatorilor, de asemenea, este rezultatul prezenței pînă la șase cicluri pentaatomice în moleculă, iar a criptaților cu metalele de tip s, realizării a circa opt cicluri pentaatomice fără tensiune.

Efecte sterice. Numeroși geueratori de chelați, din cauza unor impedimente sterice, ori nu sînt capabili să formeze anumite tipuri structurale de complexe, ori le conferă o stabilitate mică. Fenomenul se datorește mai ales prezenței unei grupe voluminoase, fixată direct de atomul donor, fapt care duce la o slăbire a legăturilor metal-ligand, ori realizării prin coordinare a unor structuri distorsionate, forțate, care scad stabilitatea complexului. Așa se explică, de ce, dintre fenantroline, numai 1, 10-fenantrolinea se remarcă prin capacitatea de a forma chelați (fig. 8.25), iar dintre aniuclde de argiut (I), compusul cu etilendiamina $[Ag(en)]^+$ cu structură deformată este mai puțin stabil decît $[Ag(NH_3)_2]^+$ cu configurația liniară.

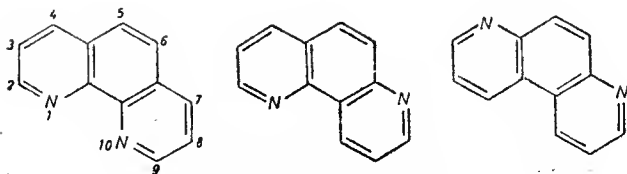


Fig. 8.25. Structura fenantrolineilor.

8.5. Scrierea și formularea compuşilor coordinativi

Un ion sau o entitate complexă se scrie așezînd, între paranteze pătrate, mai întîi simbolul atomului (atomilor) centrali, apoi liganzii anionici în ordinea: H^- , O_2^{2-} , HO^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SCN^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. După aceea, se înscriu liganzii neutri în ordinea: H_2O , NH_3 , CO , NO și liganzii organici în ordinea alfabetică: etilendiamină (en), propilendiamină (pn), piridină (py) și alții.

La denumirea liganzilor anionici anorganici și organici se atașează sufixul „o”: hidruro (H^-), oxo (O^{2-}), hidroxo (HO^-), fluoro (F^-), cloro (Cl^-), bromo (Br^-), iodo (I^-), ciano (CN^-), tioeianato (SCN^-), izotioeianato (NCS^-), nitro (NO_2^-), nitrito (ONO^-), carbonato (CO_3^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) etc. Liganzilor organici proveniți din compuși ce au pierdut protoni li se adaugă sufixul „ato” și se trec în paranteze. De exemplu: (benzoato), (*p*-clorfenolato) etc. Liganzii neutri și cationici se denumesc fără modificări, cu unele excepții: apa se denumește *aqua*, iar amoniacul *ammin*, grupele CO și NO *carbonil*, respectiv *nitrozil*, iar toți liganzii neutri se separă prin paranteze: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ etc.

În formularea unui ion complex anionic, prima dată se citește liganzii în ordinea alfabetică, specificînd mai întîi, prin afixe multiplicative simple (di, tri, tetra, penta, hexa etc.), numărul de grupe identice coordonate, și apoi atomul central, adăugînd la nume sufixul „-at”, indicînd totodată, în paranteze, fie starea de oxidare a metalului prin numere romane, fie sarcina ionului complex prin numere arabe urmate de semnul + sau -. De exemplu :

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — hexacianoferat (III) de potasiu sau hexacianoferat (3—) de potasiu;

$\text{K}[\text{AuCl}_4]$ — tetracloroaurat (III) de potasiu sau tetracloroaurat (1—) de potasiu.

Numărul grupărilor de radieali organici identici se indică prin afixe multiplicative: *bis*, *tris*, ș.a. De exemplu :

$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ — *bis* (ciclopentadienil) nichel (II).

În cazul complexilor cationici, înaintea numelui se adaugă prepoziția *de*, iar la numele atomului central, nu i se mai adaugă sufixul -at. În rest se procedează ea la denumirea ionilor complexi anionici. De exemplu :

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — clorură de hexaaquacrom (III) ;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — clorură de hexaammincobalt (III) ;

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ — sulfat de pentaamminnitritocobalt (III) ;

$[\text{Fe}(\text{dpy})_3]\text{Cl}_3$ — clorură de tris (2,2'-dipiridil) fier (III).

Complexii neutri se denumesc la fel ea cei cationici, fără a folosi prepoziția *de*. De exemplu :

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ — triammintrinitrocobalt (III).

În cazul cînd ambii ioni sînt complecși, formularea se face aplicînd regulile expuse pentru fiecare ion complex în parte. De exemplu :

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ — hexaeianoeromat (III) de hexaamminecobalt (III) ;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ — tetraclorocuprat (II) de tetraamminplatin (II). Ionilor complecși conținuți de 2, 3 ... n ori într-o moleculă, li se trece prefixul: *bis*, *tris*, *tetrakis*, *pentakis*, *hexakis* etc., înaintea numelui scris între paranteze. De exemplu:

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_2$ — *bis* (diamminotetranitrocobaltat (III) de pentaamminnitrocobalt (III));

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]_3$ — *tris* (diamminotetranitrocobaltat (III) de hexaammincobalt (III)).

Stereoizomerii se definesc adăugînd la numele complexului prefixele *cis*- sau *trans*-. De exemplu:

cis- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ — *cis*-diammindicloroplatin (II);

trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ — *trans*-diammindicloroplatin (II);

Denumirea complecșilor polinucleari cu grupe punți se face ca la cei mononucleari, adăugînd înaintea denumirii grupărilor din punte litera greccască μ . De exemplu:

$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_6$ — clorura de μ -hidroxo-bis(pentaammincrom (III)).

Două sau mai multe grupe punți de același fel se indică prin di- μ sau bis- μ etc. Denumirea complecșilor polinucleari fără grupe punți, cu legături metal-metal, se definesc prin folosirea prefixelor multiplicative. De exemplu:

$[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ — *bis*(pentacarbonilmangan).

8.6. Clasificarea compuşilor coordinativi

După numărul atomilor centrali, compuşii coordinativi se clasifică în *mononucleari* și *polinucleari*, iar după felul sarcinii ionului complex, deosebim complecși cationici, anionici și neelectroliți. Alte clasificări se pot face după numărul de coordinare sau după starea de oxidare a atomului central. În funcție de speciile de liganzi din sfera de coordinare, deosebim complecși *omogeni*, cînd toți liganzii sînt de același fel, și complecși *eterogeni* (miciști), cînd în sfera de coordinare se găsesc două sau multe specii de liganzi:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — complex omogen;

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ — complex eterogen (mixt).

După tipurile structurale, o clasificare acceptabilă este redată în figura 8.26.

Complecșii clasici Werner—Mielati cuprind un număr mare de reprezentanți mono- sau polinucleari, omogeni și miciști, printre care se remarcă cei de cobalt (III), crom(III), nichel(II), platină (II) și (IV). Ei conțin liganzi anorganici monodentați ionici, neutri sau liganzi organici. Complecșii clasici

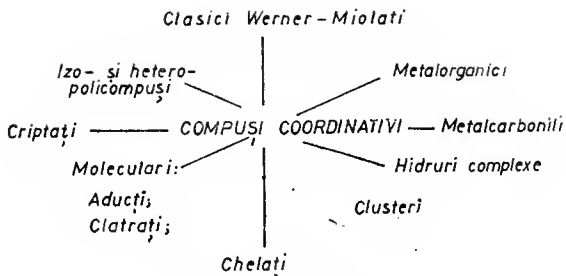


Fig. 8.26. Clasificarea compuşilor coordinativi.

mononucleari omogeni se constituie în clase distincte cum sînt: *aquasărurile*, *aminele* și *acidosărurile*, care în funcție de ligand se subdivid în nitro-și nitrito-complecși, izotiocianați, cianați, cianuri complexe, fosfine și alții. Prin substituirea parțială a liganzilor cu liganzi de specii diferite s-au format numeroase clase de complecși micși.

Chelații metalici alcătuiesc o clasă specială de compuşii coordinativi, conținînd liganzi ciclici bi- sau polidentati, care s-au dezvoltat și diversificat exhaustiv, prin utilizarea de liganzi organici speciali cum sînt: bazele Schiff, tetraaminele liniare și ciclice, polieterii macrociclici etc. Celelalte tipuri de compuşii coordinativi se vor trata în capitolele speciale.

8.7. Legătura coordinativă

Pentru explicarea naturii legăturii coordinative, în prezent se folosesc o serie de teorii moderne și anume: teoria legăturii de valență (TLV), teoria cîmpului cristalin (TCC), teoria orbitalilor moleculari (TOM) și teoria cîmpului liganzilor (TCL).

Teoria legăturii de valență (TLV), elaborată de Pauling, consideră legătura metal-ligand de natură covalentă σ , o legătură localizată de doi electroni de tip Heitler-London, care spre deosebire de legătura obișnuită, este de tip donor-acceptor. Ionul metalic (acceptorul) pune la dispoziția legăturii un orbital hibridizat vacant, iar donatorul (atomul prin care un ligand se atașează la ionul central) participă la formarea legăturii cu un orbital atomic ocupat cu o pereche de electroni. Numărul legăturilor de acest gen este egal cu numărul de coordinare a atomului central pentru un compus dat. Totodată, Pauling a introdus ideea hibridizării, conform căreia la formarea unui complex, orbitalii de legătură puși la dispoziție de un atom central au fost în prealabil hibridizați, adică au fost combinați în așa fel încît să dea un nou set de orbitali hibrizi cu energii și simetrii care să permită formarea de legături σ . De aici rezultă necesitatea

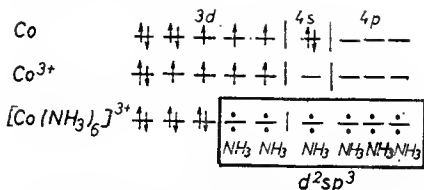
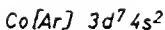


Fig. 8.27. Exemplu de hibridizare octaedrică d^2sp^3 în cazul formării ionului complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

ca numărul de orbitali hibridizați disponibili la atomul central să fie egal cu numărul de liganzi ce urmează a fi coordinați.

Hibridizarea d^2sp^3 cu configurație spațială octaedrică se realizează prin participarea a doi orbitali $(n-1)d$, unu orbital ns și trei orbitali np , toți vacanți, ai unui generator de complex. De exemplu, în cazul formării ionului $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, după o rearanjare a electronilor în orbitalii d ai ionului de cobalt (III), se obțin 6 orbitali hibridi d^2sp^3 de legătură, necesari pentru a primi perechile de electroni donate de moleculele de amoniac (fig. 8.27).

Hibridizarea sp^3 cu structură spațială tetraedrică se întâlnește la complecșii cu $\text{NC} = 4$, ai căror ioni centrali au configurația electronică d^{10} cum este cazul formării $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (fig. 8.28).

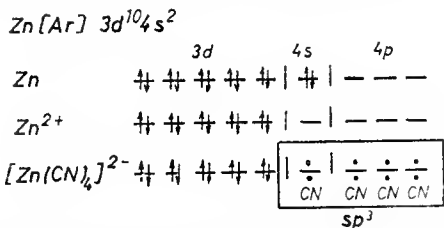


Fig. 8.28. Exemplu de hibridizare tetraedrică sp^3 în cazul formării ionului complex $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Hibridizarea dsp^2 este proprie complecșilor cu $\text{NC} = 4$, a căror ionⁱ metalici centrali dispun de electroni necuplați în orbitalii d , respectiv au configurația d^8 , ca de exemplu în cazul formării $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (fig. 8.29).

Legătura π -dativă se realizează, în unele cazuri, prin donare în versă de electroni din orbitalii d ai unor metale către orbitalii p vacanți ai liganzilor (legături $d_{\pi}-p_{\pi}$). Aceste legături multiple se formează pe lângă egăturile covalente σ .

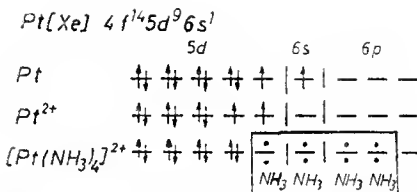


Fig. 8.29. Exemplu de hibridizare dsp^3 cu structură plan-pătrată în cazul formării ionului complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Spre exemplificare se menționează legătura dintre metale și ligandul $-\text{CN}$ în cianocomplecși (fig. 8.30).

Deși teoria legăturii de valență nu poate explica spectrele de absorbție, datorită concepțiilor sale de bază cum sînt: hibridizarea, caracterul donor-acceptor al legăturilor coordinative și posibilitatea formării de legături π -dative, ea rămîne o metodă valoroasă de studiere a combinațiilor complexe

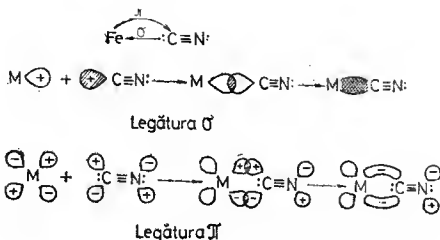


Fig. 8.30. Formarea legăturii π -dative în cianocomplecși metalici.

Teoria cîmpului cristalin (TCC), propusă de *B e t h e* și *V l e c k*, consideră legătura coordinativă de natură ionică pur electrostatică, iar pentru interpretarea ei folosește mecanica cuantică. Dacă într-o rețea cristalină ionică, solidă, în care există un cîmp electric generat de liganzi se introduce un ion metalic tranzițional, se distruge simetria sferică a ionului liber și iau naștere procese de scindare a nivelelor energetice ale ionului metalic, rezultînd două sau mai multe stări echivalente. Efectul cîmpului electrostatic se poate trata ca o perturbație a nivelelor energetice, pe care un ion metalic o poate suporta din partea vecinilor săi.

a) *În câmp de simetrie octaedrică*, cei cinci orbitali d ai unui ion metalic cu cea mai simplă configurație (d^1) nu mai rămân echivalenți și se scindează în două nivele:

— un nivel dublu degenerat, format din orbitalii d_{xy} și d_{yz} , de simetrie e_g , orbitali care, avînd axele de coordonate orientate pe direcția liganzilor, vor interacționa mai puternic cu liganzii și vor fi mai înalți în energie;

— un nivel triplu degenerat, format din orbitalii d_{xy} , d_{yz} și d_{zx} , de simetrie t_{2g} , orientați de-a lungul bisectoarelor unghiurilor formate de direcțiile de legătură, fapt pentru care vor interacționa mai slab și vor fi de energie mai joasă (fig. 8.31).

Simbolurile A , E , T se referă la degenerările orbitale: A — simplă, E — dublă și T — triplă; literele mici e și t se folosesc pentru a reprezenta starea unui electron de diferite simetrii, iar litera g se referă la faptul că orbitalii sînt centrosimetrice (grade-drept în limba germană). Stările care rezultă din configurațiile $t_{2g}^x e_g^y$, într-un câmp octaedric, sînt date în tabelul 8.3.

Diferența de energie dintre orbitalii e_g și t_{2g} se notează cu Δ_0 , unde Δ se numește *parametru de scindare*, iar o se referă la configurația octaedrică. Parametrul de scindare pentru configurația octaedrică Δ_0 se mai notează cu $10Dq$, în care cifra 10 se referă la electronii din orbitalii d . Față de energia inițială a complexului ipotetic care s-ar obține dacă nu ar avea loc scindarea sub acțiunea câmpului cristalin, nivelele e_g se află cu $\frac{3}{5} \Delta_0$ respectiv $6Dq$ deasupra energiei inițiale, iar nivelele t_{2g} cu $\frac{2}{5} \Delta_0$ respectiv $4Dq$ sub energia inițială.

b) *În câmp de simetrie tetraedrică*, nivelul energetic $3d$, care este de cinci ori degenerat, se scindează tot în două subnivele, analog celui octaedric, numai că ordinea nivelelor în scara energiei este inversă (fig. 8.31).

Cei mai importanți factori care influențează scindarea orbitalilor d sub acțiunea câmpului cristalin sînt:

— *geometria complexului în ordinea:*

plan-pătrat
 $13 Dq$

octaedru
 $10 Dq$

tetraedru
 $45 Dq$

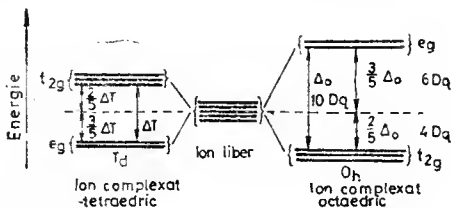
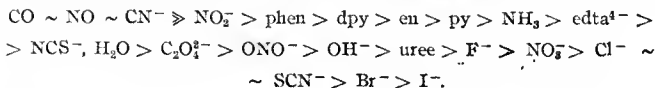


Fig. 8.31. Modul de scindare a orbitalilor d în câmpuri de simetrie octaedrică (O_h) și tetraedrică (T_d).

Nivele ce pot rezulta în câmp octaedric, în funcție de configurația ionului liber.

Configurația ionului liber	Configurația în câmp octaedric puternic	Nivelele ce rezultă în câmp octaedric
d^1, d^9	e_g^1 t_{2g}^1	2E_g ${}^2T_{2g}$
d^2, d^8	e_g^2 $t_{2g}^1 e_g^1$ t_{2g}^2	${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g$ ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$ ${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
d^3, d^7	e_g^3 $t_{2g}^1 e_g^2$ $t_{2g}^2 e_g^1$ t_{2g}^3	2E_g ${}^4T_{1g}, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ ${}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
d^4, d^6	e_g^4 $t_{2g}^1 e_g^3$ $t_{2g}^2 e_g^2$ $t_{2g}^3 e_g^1$ t_{2g}^4	${}^1A_{1g}$ ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$ ${}^5T_{2g}, {}^3E_g, {}^3T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^1A_{2g},$ $\quad \quad \quad + {}^3E_g, {}^1T_{1g}, {}^3T_{2g}$ ${}^5E_g, {}^3A_{1g}, {}^3A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g},$ $\quad \quad \quad + {}^1A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^1E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ ${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
d^5	$t_{2g}^1 e_g^4$ $t_{2g}^2 e_g^3$ $t_{2g}^3 e_g^2$ $t_{2g}^4 e_g^1$	${}^2T_{2g}$ ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^3A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g},$ $\quad \quad \quad + {}^2T_{2g}$ ${}^6A_{1g}, {}^4A_{1g}, {}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g},$ $\quad \quad \quad + {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^3E_g, {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}$ ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g},$ $\quad \quad \quad + {}^2T_{2g}$

— *natura ligandului*, în sensul că liganzii ionici monoatomici provoacă perturbații mai slabe decât moleculele și ionii poliatomici. De asemenea, are importanță și polarizabilitatea ligandului. Situatul liganzii în ordinea creșterii câmpului, s-au construit *serii spectrochimice*:



Din aceasta rezultă că halogenii creează cel mai slab câmp cristalin. Urmează liganzii avind atom donor oxigenul, apoi cei cu azotul, iar cel mai tare câmp cristalin este generat de ioni sau molecule capabile să realizeze legături π -dative cu ionul metalic, cum sînt CO și CN^- . Deoarece nu se pot dispune liganzii într-o serie spectrochimică valabilă pentru toți ionii metalici, s-au elaborat astfel de serii pentru diferenții ioni metalici centrali;

— *gradul de oxidare al ionului central*. La complexii cu acceptori slabi de electroni (aquaioni), parametrul de scindare crește cu creșterea sarcinii pozitive a ionului central;

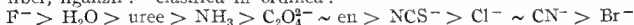
— *numărul cuantic*. În cadrul complexilor de aceeași specie, parametrul de scindare crește cu 30% în treccre de la o serie tranzițională la alta, în ordinea: $3d < 4d < 5d$.

Cîmp cristalin slab și puternic. Așa cum s-a arătat, în funcție de natura liganzilor, în compuşii coordinativi se poate realiza un câmp cristalin slab sau puternic. În complexii cu câmp cristalin slab, cum este cazul $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, în care interacția dintre ionul metalic și liganzi este mică, acțiunea perturbatoare a liganzilor este neînsemnată, iar parametrul de scindare are valoare mică, electronii ionului metalic se pot distribui nestințgheți în orbitalii d , conform regulii lui Hund, spinii electronilor rămîind neafecțați, întocmai ca în ionul liber.

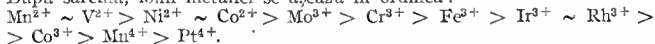
În complexii cu câmp cristalin puternic, distribuția electronilor este determinată de cîmpul creat de liganzi. De aceea, orbitalii t_{2g} se ocupă cu electroni înaintea celor e_g , iar grupul cu energia cea mai joasă trebuie să corespundă ocupării maxime cu electroni a orbitalilor t_{2g} , după care urmează grupul în care nivelul t_{2g} conține succesiv cu cîte un electron mai puțin. De exemplu, pentru un ion metalic cu configurație d^8 primul termen va fi $(t_{2g})^6(e_g)^2$, al doilea $(t_{2g})^5(e_g)^3$, iar al treilea $(t_{2g})^4(e_g)^4$. În funcție de comportarea magnetică, complexii cu câmp slab prezintă un spin maxim (înalt), iar cei cu câmp puternic un spin minim sau cuplat (jos) (tabelul 8.4).

După modul cum sînt distribuiți electronii în cele două nivele t_{2g} și e_g , depinde *energia de stabilizare* (D_q) în câmp cristalin (tabelul 8.5). Mărind energia rețelelor cristaline ale combinațiilor complexe, aceste energii de stabilizare influențează stabilitatea complexilor.

Seria nefelauxetică reflectă tendința liganzilor de a forma legături covalente în complexi și ea diferă de seria spectrochimică a liganzilor. În funcție de raportul repulsiilor interelectronice în complexi și în ionul liber, liganzii se clasifică în ordinea:



După sarcină, ionii metalici se așează în ordinea:



Deși teoria cîmpului cristalin explică excelent proprietățile optice și magnetice ale combinațiilor complexe, ea nu are posibilitatea să descrie interacțiunea covalentă. De aceea, sfera ei de aplicabilitate este destul de limitată.

Teoria orbitalilor moleculari (TOM), inițiată de Mulliken, consideră că prin contopirea a doi sau mai mulți orbitali atomici proveniți de la atomi identici sau de specii diferite, uniți prin legături covalente, rezultă noi orbitali, denumiți *moleculari*, care se extind asupra întregului sistem poliatomic.

Tabelul 8.4

Aranjamentul electronilor d ai complexelor cu spin înalt și spin jos, în câmp cristalin octaedric și tetraedric.

Numărul electronilor d	Aranjamentul în câmp de liganzi slab. Complecși cu spin înalt					Aranjamentul în câmp de liganzi puternic. Complecși cu spin jos				
	t_{2g}		e_g			t_{2g}		e_g		
	1. Câmp cristalin octaedric									
1	↑					↑				
2	↑	↑				↑	↑			
3	↑	↑	↑			↑	↑	↑		
4	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑		
5	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑	↑	
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓		
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	2. Câmp cristalin tetraedric									
	e_g		t_{2g}			e_g		t_{2g}		
1	↑					↑				
2	↑	↑				↑	↑			
3	↑	↑	↑			↑	↑			
4	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑		
5	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓		↑	
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑	↑	
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Tabelul 8.5

Valorile energiilor de stabilizare ale combinațiilor complexe în câmp octaedric și plan-pătrat, în funcție de configurația electronică a ionilor metalei d .

Configurația ionilor centri d	Ioni centrali generatori de complexi	Valorile lui Dq în câmp			
		Octaedric		Plan-pătrat	
		Slab	Puternic	Slab	Puternic
d^0	Co^{2+}, Sc^{3+}	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}, U^{4+}	4	4	5,14	5,14
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	8	8	10,28	10,28
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	12	12	14,56	14,56
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	5	16	12,28	19,70
d^5	$Mn^{2+}, Fe^{3+}, Os^{3+}$	0	20	0	24,84
d^6	$Fe^{2+}, Co^{3+}, Ir^{3+}$	4	24	5,14	29,12
d^7	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Rh^{2+}$	8	18	20,28	26,84
d^8	$Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}$	12	12	14,56	24,56
d^9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	6	6	12,28	12,28
d^{10}	$Cu^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}$	0	0	0	0

Electronii care îi populează, delocalizați pe întreaga moleculă, se mișcă simultan în câmpul nucleelor atomice prezente. La formarea lor participă numai electronii învelișurilor exterioare ale atomilor, cei din nivelele interioare nefiind afectați, rămânând în orbitalii atomici individuali. Prin combinarea liniară a orbitalilor atomici se obțin două tipuri de orbitali moleculari:

— *orbitali moleculari de legătură* (lianți, σ) prin adunarea suprapunerilor;

— *orbitali moleculari de antilegătură* (antilianți, π) prin scăderea suprapunerilor.

La formarea complexelor omogeni cu simetrie sferică, dintre orbitalii d ai ionului central, în formarea legăturilor σ sînt implicați numai cei dispuși axial: d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$. Ceilalți orbitali, adică d_{xy} , d_{yz} și d_{zx} , sînt utilizați în formarea de orbitali moleculari π de antilegătură. Orbitalii moleculari σ , în cazul complexelor octaedrice, aparțin tipurilor de simetrie: A_{1g} , E_g și T_{1u} . În general, orbitalii atomici care se combină sînt stabili, iar orbitalii moleculari antilianți sînt mai puțin stabili.

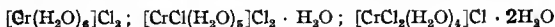
Ocuparea orbitalilor moleculari cu electroni, în general, respectă regula lui Hund, conform căreia mai întîi se ocupă orbitalii de energie joasă, apoi cei de energie înaltă. Orbitalii moleculari degenerați (de energie egală) se ocupă mai întîi fiecare cu cîte un electron și apoi cu un al doilea electron.

Teoria câmpului liganzilor (TCL), inițiată de van Vleck, se pretează cel mai bine la studiul complexelor. Spre deosebire de TCC, în care atomii deși suferă unele perturbații își păstrează individualitatea, în TCL, aceștia își pierd individualitatea și în locul lor apare o unitate structurală ca un tot unitar, ionul complex. În acest caz, parametrul de scindare $10 D_q$ reprezintă diferența de energie între nivelul t_{2g} și nivelul imediat superior, orbitalul antiliant e_g .

8.8. Izomeria combinațiilor complexe

Fenomenul de izomerie este specific combinațiilor chimice care se pot organiza în mai multe structuri și pot prezenta proprietăți diferite, deși au aceeași compoziție chimică. În cazul complexelor, fenomenul nu a putut fi explicat decît după ce Werner a dat teoria coordinației. În prezent, la complexe se cunosc mai multe tipuri de izomerii: izomeria de hidratare, sterică (geometrică), de ionizare, de coordinare, salină (de legătură), optică și altele.

Izomeria de hidratare (solvatare) se întîlnește la unii aquacomplecși ai metalelor tranziționale. După modul diferit de fixare a moleculelor de apă în sfera de coordinare, ei pot forma o serie de izomeri care se deosebesc prin culoare și prin conductibilitatea soluțiilor apoase. De exemplu, hexahidratul clorurii de crom (III), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prezintă trei izomeri de hidratare:

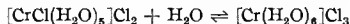
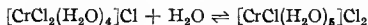


Gri-albastru

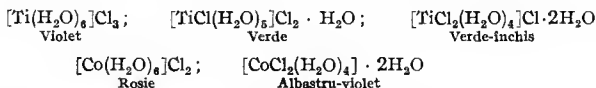
Albastru-verzui

Verde

Ei se obțin pe baza următoarelor mecanisme ce au loc în soluții apoase:



Astfel de izomeri de hidratare prezintă și alți hexahidrați ai unor halogenuri de metale tranziționale, de exemplu: $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, și $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Izomeria sterică (geometrică) se întâlnește în cazul complexelor micști și se datorește distribuției spațiale diferită a liganzilor în sfera de coordonare.

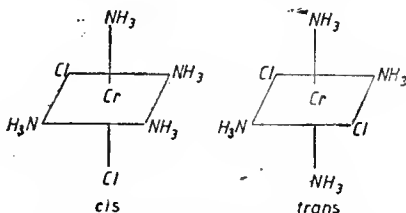


Fig. 8.32. Izomeria sterică *cis-trans* în cazul complexelor de tipul $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.

Geometria octaedrică. Complecșii hexacoordinați micști au mari posibilități de a forma izomeri sterici. În cazul complexelor cu liganzi monodentați, tipul reprezentativ de izomerie sterică este *cis-trans*. Forma

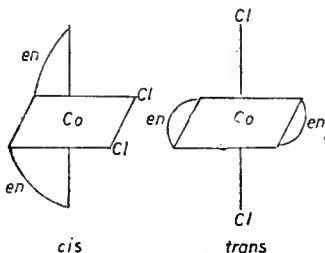


Fig. 8.33. Izomeria sterică *cis-trans* în cazul complexelor de tipul $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$.

cis (vicinală) corespunde coordonării a doi liganzi monodentați de aceeași specie în poziții vecine, iar forma *trans* în poziții perpendiculare pe planul ecuatorial al atomului central. De exemplu: $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, forma *cis* este violet, iar *trans* verde (fig. 8.32). În cazul prezenței a doi liganzi bidentați în sfera de coordonare, structura spațială a celor doi izomeri este asemănătoare cu a $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (fig. 8.33), la care izomerul *cis* este violet, iar cel *trans*-verde. Cu cât liganzii sînt de mai multe specii, cu atît crește

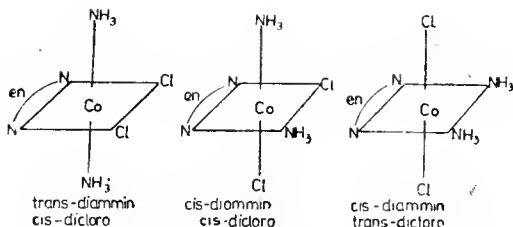


Fig. 8.34. Izomeria sterică *cis-trans* în cazul complexelor de tipul $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{en})]\text{Cl}$.

posibilitatea existenței de mai mulți izomeri sterici. Astfel, dacă în sfera de coordonare se află trei specii diferite de liganzi, de exemplu $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{en})]\text{Cl}$, sînt posibili doi izomeri *trans* și unul *cis* (fig. 8.34), numărul izomerilor geometrice ajungînd la 15 pentru un complex octaedric cu șase liganzi diferiți.

Totodată, izomerii *cis* ai complexelor care conțin liganzi cu proprietăți optice se pot dedubla în antipozii optici. Altele, ei corespund simultan și altor tipuri de izomerii (hidratare, ionizare, coordonare, de legătură).

Complexii octaedrici care conțin liganzi tridentati, de exemplu $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ și cei cu liganzi tetradentați cum ar fi $[\text{CoCl}_2(\text{trien})]^+$, prezintă cîte trei izomeri sterici (fig. 8.35 și 8.36). Dacă liganzii sînt pentadentați sau hexadentați, atunci ei formează cîte patru izomeri sterici.

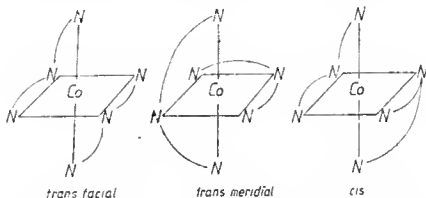


Fig. 8.35. Izomerii sterici ai complexelor cu liganzi tridentati.

Complexii cu geometrie plan-pătrată de formulă generală $[\text{MA}_2\text{B}_2]$, unde A și B sînt liganzi monodentați (molecule neutre sau radicali acizi), prezintă izomerie *cis-trans* (fig. 8.37), cum este cazul $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, care în forma *cis* este colorat în galben-portocaliu, iar în forma *trans* în galben-sulf.

Izomeria de ionizare se întîlnește la complexii eterogeni care conțin cel puțin un ligand anionic în sfera de coordonare. Ei se comportă ca izomeri față de substanțe similare cu aceeași compoziție chimică, în care

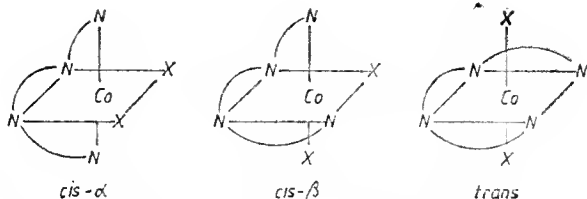


Fig. 8.36. Izomerii sterice ai complexelor cu liganzi tetradentați.

ligandul a fost schimbat cu altul din sfera exterioră de ionizare. Astfel de perechi de complecși se caracterizează prin culori diferite și modul diferit de ionizare în soluție apoasă. De exemplu :

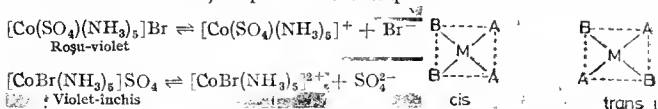


Fig. 8.37. Izomerii *cis-trans* ai complexelor cu structură plan-pătrată.

Izomeria de legătură (salină) este caracteristică liganzilor ambidentanți, cum sunt : NO_2^- , SCN^- , NCO^- etc., capabili de a se lega de ionul metalic central printr-un atom donor sau altul. Izomerii de legătură se deosebesc între ei prin culoare, solubilități, proprietăți spectrale și altele. De exemplu :

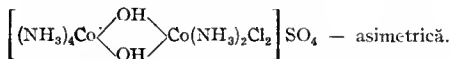
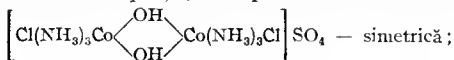


Ionul SCN^- cu capacitatea de a funcționa ambidentat, de regulă, coordonează prin atomul de azot, formând izotiocianatocomplecși prin legături $M-NCS$, cu metalele $3d$, cum sînt cromul, fierul, cobaltul, nichelul și coordonează prin atomul de sulf cu metalele $4d$ și $5d$ (paladiul și platina), generînd cianatocomplecși cu legăturii $M-SCN$. De asemenea, cu metalele tranzitionale în stări de oxidare superioare, manifestă tendința de a forma legături $M-SCN$, iar în cele inferioare, legături $M-NCS$. Paladiul (II) și platina (II) coordonează ionul SCN^- prin azot, în compania unor liganzi de fosfină $[Pd(NCS)_2(PR_3)_2]$ și prin sulf, în vecinătatea unor liganzi trialchil sau trifenilarsină $[Pd(SCN)_2(AsR_3)_2]$.

Izomeria de coordonare este caracteristică combinațiilor complexe alcătuite din anioni și cationi complecși. Prin redistribuirea liganzilor la ionii centrali, se obțin izomeri care prezintă culori și alte proprietăți diferite. De exemplu :



La combinațiile complexe dinucleare cu legături în punte se întâlnește *izomeria coordinativă de poziție*, care poate fi simetrică sau asimetrică:



Polimeria de coordinare este un caz particular de izomerie de coordinare întâlnit la complexii miciști de tip uuelectrolit care pot polimeriza. De exemplu: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]_n$, în funcție de valoarea lui n , formează următoarele perechi de izomeri:

$n = 2$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ verde; $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$ roșic
 $n = 3$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]_2$; $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtCl}_4]$

Izomeria optică este caracteristică acelor complexi care au proprietatea de a roti planul de vibrație al luminii polarizate. Astfel de substanțe formează perechi de izomeri, denumite după sensul de rotire: *dextrorot* spre dreapta (notat cu $+$ sau d) respectiv *levorot* spre stânga (notat cu $-$ sau l). De fapt, prin litere mici d și l se notează liganzii optic activi, iar cu litere mari D și L , moleculele complexe. Izomerii optici se pot clasifica în:

— *enantiomeri* (izomeri de oglindire) sau *antipozi optici*, perechi de compuși stereoisomeri cu activitate optică, a căror structură nu se suprapune prin translație sau rotație, comportându-se între ei ca obiectul și imaginea sa în oglindă. Amestecul echimolecular constituit dintr-o pereche de enantiomeri se numește *racemic*;

— *diastereoizomeri*, izomeri sterici optic activi, care nu sînt antipozi optici, dar diferă între ei prin proprietăți spectrale, chimice, solubilitate etc.

Izomeria optică datorată asimetriei moleculare. Dintre complexii cu asimetrie moleculară se enumeră:

— *complexi mononucleari omogeni sau miciști cu liganzi bidentati neutri*, de tip diamină (en, phen, dpy) sau anionici ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, acac, Hdmg), pot forma un racemic și doi antipozi optici. De exemplu d și l - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (fig. 8.38). Enantiomerii *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]\text{X}$ prezintă, de asemenea, doi antipozi optici (fig. 8.39);

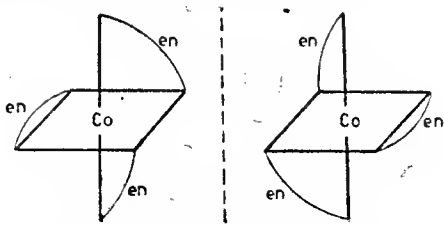


Fig. 8.38. Izomerii optici ai complexilor de tipul $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}_3$.

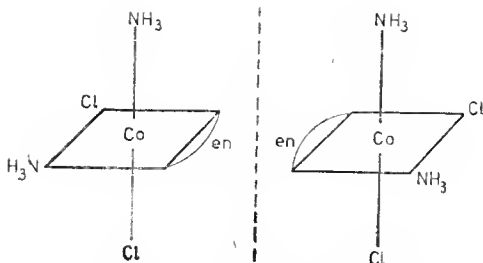
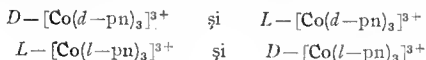


Fig. 8.39. Antipozii optici ai enantiomerilor $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]\text{X}$.

— *complexii cu liganzi polidentati*, care, în multe cazuri, pot fi separați în izomeri optic activi. De exemplu:

cis- $[\text{CoCl}_2(2, 3, 2\text{-tet})]\text{ClO}_4$; $[\text{CoCl}_2(\text{trien})]\text{Cl}$ etc.

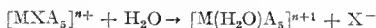
Izomeria optică datorată unor liganzi optic activi. Complexii care conțin în sfera de coordinare unul sau mai mulți liganzi optic activi pot genera un anumit izomer optic activ. De exemplu:



3.9. Reacții ale compușilor coordinativi

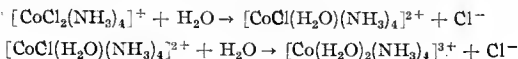
Cele mai importante reacții la care pot participa combinațiile complexe în soluții apoase sînt: hidroliza acidă (aquație), bazică (olație), reacții de schimb ale liganzilor și altele.

Reacțiile de hidroliză acidă (aquație) sînt cele mai frecvente și au loc pe baza unor mecanisme simple de înlocuire a unui ligand anionic cu o moleculă de apă, rezultînd un aquacomplex:

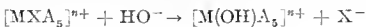


Ele se întîlnesc, mai ales, în cazul mono- și diacidocomplexilor de metale tranziționale, în special la complexii amoniacali sau cu amine alifaticе, aromatice, heterociclice ori macrociclice.

Sub aspect cinetic, reacțiile de hidroliză acidă sînt reacții de ordinul I, viteza de reacție depinzînd numai de concentrația complexului. Ele se desfășoară cu viteze lente și au loc în două trepte. De exemplu:



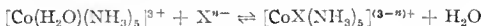
Reacțiile de hidroliză bazică (olație) au loc cu ionul hidroxil OH^- , produsul reacției fiind un hidroxocomplex:



De exemplu:



Reacțiile de anatație sînt inverse celor de aquație și constau din înlocuirea parțială sau totală a apei coordinate din sfera aquacomplexilor de metale tranziționale. În special dau astfel de reacții aquacomplecșii micști cu liganzi anionici, cum sînt ionii de halogenuri sau pseudohalogenuri, ori cu molecule neutre de amoniac, amine organice, fosfine, piridină, tiourec, α -dioxime etc. De exemplu:



unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{SO}_4, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$ etc.

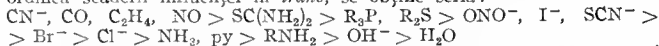
Reacțiile de schimb ale liganzilor. Principiul influenței în trans. Reacțiile de schimb ale liganzilor uu se desfășoară la întîmplare, ci decurg după anumite preferințe. Primele observații au fost făcute de *Peyrone* și *Jörgensen* asupra complecșilor de platină (II) cu structură plan-pătrată, care au elaborat două reguli importante:

— modificățiile α - $[\text{PtX}_2\text{A}_2]$, unde $\text{A} = \text{NH}_3$, amină, iar $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, se obțin întotdeauna prin acțiunea amoniacului sau aminelor organice asupra tetraacidocomplecșilor de platină (II) (*regula lui Peyrone*);

— speciile β - $[\text{PtX}_2\text{A}_2]$ se formează întotdeauna prin acțiunea acizilor halogenați asupra tetraaminelor de platină (II) (*regula lui Jörgensen*).

Cerniaev introduce ideea empirică a *influenței în trans*, conform căreia liganzii din sfera interioară de coordinare, localizați în poziții *trans*, se influențează reciproc în complecșii cu structură plan-pătrată și chiar octaedrică.

Influența în *trans*, de fapt, se referă la natura tuturor efectelor pe care le poate produce și transmite un anumit ligand, prin intermediul atomului central, altor liganzi din sfera de coordinare, afectînd considerabil tăria legăturii și lăbilitatea ei. Slăbirea sau întărirea legăturii dintre atomul central și ligandul opus facilitează substituția. Prin aceasta, un ligand manifestă un efect lăbilizant mai mare asupra altui ligand situat în *trans* față de el, decît dacă s-ar afla în poziție *cis*. Așezînd liganzii în ordinea scăderii influenței în *trans*, se obține seria:



Efectul *trans* joacă un rol important în prevederea și dirijarea reacțiilor de substituție a liganzilor, în conducerea rațională a sintezelor unui mare număr de compuși coordinativi cu configurația dată.

Pe baza efectului în *trans* pot fi explicate și regulile lui *Peyrone* și *Jörgensen* (fig. 8.40):

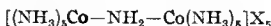
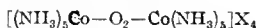
— tratînd tetraacidocomplecșii de platină (II) cu amoniac sau amine, mai întîi se substituie un ion de halogen, rezultînd $[\text{PtX}_3\text{A}]^-$, după care

Complecși polinucleari cu punți. Numeroși ioni ai metalelor tranziționale cum sînt: Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II) formează complecși polinucleari cu una sau mai multe punți, constituite din grupări conținînd atomul de oxigen și azot: $-\text{O}^{2-}-$; $-\text{OH}^-$; $-\text{O}_2^{2-}$; H_2O ; $-\text{N}_2-$; NH_2- ; $-\text{NO}_2-$ și altele.

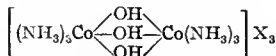
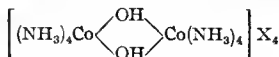
În calitate de liganzi, cei mai utilizați sînt: amoniacul, apa, poliaminele, aminoacizii, dipeptidele, bazele Schiff etc.

Cele mai importante clase de combinații complexe polinucleare pot fi clasificate în:

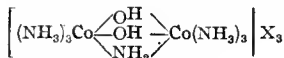
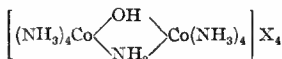
— *complecși dinucleari cu o punte:*



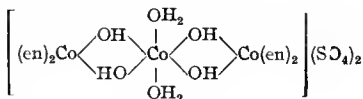
— *complecși dinucleari cu două sau trei punți identice:*



— *complecși dinucleari cu două sau trei punți diferite:*



— *complecși trinucleari cu patru punți:*

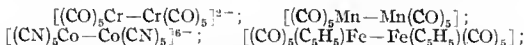


Complecși polinucleari cu legături metal—metal. Formarea legăturilor metal—metal în complecși polinucleari depinde de configurația electronică a ionilor metalici, de starea lor de oxidare și de natura liganzilor. Cea mai mare tendință de a forma astfel de legături o au metalele de la mijlocul seriilor 4d și 5d. Liganzii cu proprietăți π -acceptoare, cum sînt cei de monoxid de carbon și fosfinele terțiare, contribuie cel mai bine la stabilizarea legăturilor metal—metal.

Pînă în prezent au fost sintetizați un număr foarte mare de complecși polinucleari cu legături metal—metal. Interesul manifestat față de această

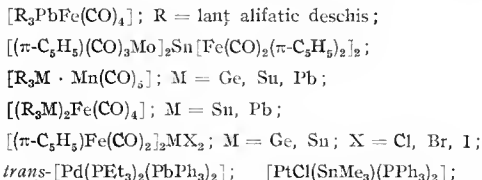
clasă de combinații se datorește proprietăților catalitice care și-au găsit aplicații industriale. Cele mai importante tipuri de astfel de complex sînt :

— *complexi polinucleari cu legături metal—metal între atomi metalici identici*. Astfel de complexi se formează între metalele grupei IVA, dei exemplu $[\text{Ph}_3\text{Pb}—\text{PbPh}_3]$, precum și în seria izoelectronică ($d^7 - d^7$), în care metalul se găsește într-o stare de oxidare joasă sau negativă :

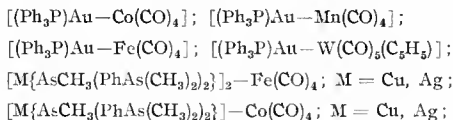


— *complexi polinucleari cu legătură metal—metal între atomi metalici diferiți*. Se cunosc un număr mare de combinații, în care se disting mai multe tipuri de legături :

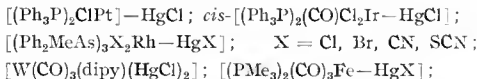
— metal tranzițional *d*-metal din grupa IVA. De exemplu :



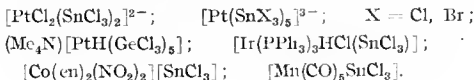
— metale tranziționale *d*-metal din grupa IB. De exemplu :



— metal tranzițională *d*-metal din grupa IIB. De exemplu :



— *complexi polinucleari cu legături metal—metal de tip donor acceptor*. Aceste combinații conțin mai ales gruparea SnCl_3^- ca ligand, grupare care stabilește cu un metal tranzițional, de regulă din familia platinei, cu configurație electronică d^6 sau d^8 , legături covalente de tip donor-acceptor $\text{Sn} \leftarrow \text{M}$, unde $\text{M} = \text{Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd}$, mai puțin frecvent $\text{Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, W, Mn, Re}$. De asemenea, în loc de SnCl_3^- se utilizează și gruparea GeCl_3^- . De exemplu :



Complecși polinucleari avînd ca liganzi unii complecși mononucleari. Combinațiile complexe mononucleare care conțin liganzi cu atomi donori (oxigen, sulf) și pot realiza numere de coordinare mai mari, cum sînt cele cu liganzi β -mercaptoamin, β -dicetone sau baze Schiff, în condiții determinate, pot funcționa ca veritabili liganzi și genera combinații complexe polinucleare. Spre exemplificare se prezintă structurile complecșilor de nichel (II) cu mercaptanul și cu β -mercaptoetilamina (fig. 8.41). Astfel de complecși formează și paladiul.

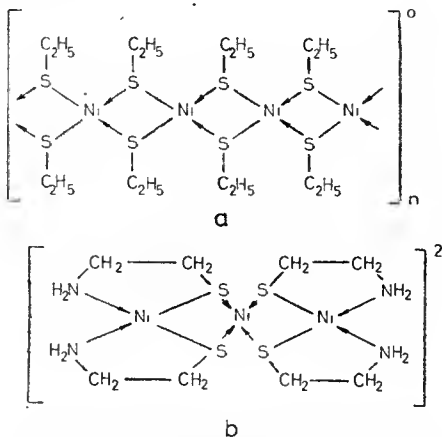


Fig. 8.41. Structura complecșilor polinucleari de nichel cu :
a — mercaptanul; *b* — β -mercaptoetilamina.

9. Elementele metalice din blocul s

I A			II A		
Litiu,	${}^3\text{Li}$	$[\text{He}]2s^1$	Beriliu,	${}^4\text{Be}$,	$[\text{He}]2s^2$
Sodiu,	${}^{11}\text{Na}$,	$[\text{Ne}]3s^1$	Magneziu,	${}^{12}\text{Mg}$,	$[\text{Ne}]3s^2$
Potasiu,	${}^{19}\text{K}$	$[\text{Ar}]4s^1$	Calciu,	${}^{20}\text{Ca}$,	$[\text{Ar}]4s^2$
Rubidiu,	${}^{37}\text{Rb}$,	$[\text{Kr}]5s^1$	Stronțiu,	${}^{38}\text{Sr}$,	$[\text{Kr}]5s^2$
Cesiu,	${}^{55}\text{Cs}$,	$[\text{Xe}]6s^1$	Bariu,	${}^{56}\text{Ba}$,	$[\text{Xe}]6s^2$
Franciu,	${}^{87}\text{Fr}$,	$[\text{Rn}]7s^1$	Radiu,	${}^{88}\text{Ra}$,	$[\text{Rn}]7s^2$

Elementele alcaline (IA) și alcalino-pămîntoase (IIA) au electronul distinctiv situat într-un orbital ns și configurația învelișului electronic exterior de tip $(n-1)s^2p^6ns^1$ respectiv $(n-1)s^2p^6ns^2$, cu excepția litiului ($2s^1$) și beriliului ($2s^2$).

Avînd electronul distinctiv „s” slab legat, atomii lor formează cu ușurință ioni electropozitivi (M^+ respectiv M^{2+}), manifestînd cîte o singură stare de oxidare. Fiînd puternic electropozitive, ele nu pot apare în natură în stare liberă. Litiul și beriliul se aseamănă în multe privințe cu elementele situate în diagonală, din grupa următoare, magneziul respectiv aluminiul, ale căror raze atomice sînt foarte apropiate:

Li	Be	B
0,155 nm	0,112 nm	0,098 nm
Na	Mg	Al
0,190 nm	0,160 nm	0,126 nm

În cazul beriliului, această asemănare se evidențiază, în special, prin tendința de a forma legături net covalente în combinațiile sale, în care numai formal se admite existența ionilor simpli de Be^{2+} .

9.1. Metale alcaline

Denumirea lor reflectă caracterul bazic, alcalin, al hidroxizilor corespunzători și provine de la cuvântul arab *al-kalium* = cenușă, dat în antichitate produsului rezultat după arderea plantelor, din care se extrăgea carbonatul de potasiu (potasa). Ulterior, de la denumirea de *potash* (în limba engleză), *potasse* (în limba franceză) și *Kali* — termen arab folosit de germani pentru carbonatul de potasiu, s-a dat numele de potasiu (kaliu) elementului 19, iar de la termenul grecesc *natron* și *soude*, folosit în Franța pentru carbonatul de sodiu, s-a denumit elementul 11, sodiu (natriu). Numele litiului derivă de la grecescul *litheos* = piatră, în legătură cu prezența sa în unii silicați, iar rubidiul și cesiul, aflate printre primele elemente descoperite pe cale spectrală, poartă denumiri în legătură cu liniile caracteristice din spectrele lor: două linii de culoare roșu-închis = *rubideos* (latinește), respectiv două linii de culoare albastră = *caesius* (latinește, ~ boltă albastră). Elementul 87 a purtat la început numele de *virginium*, în legătură cu statul Virginia (SUA) unde a fost cercetat, apoi de *Moldavin*, propus de savantul român Horia Hulubei, pe bază de spectre X, în prezent numele de *Francium* fiind atribuit de M. Perry, care a stabilit existența sa în familiile radioactive naturale, ca produs final rezultat la dezintegrarea actiniului.

Sodiul și potasiul se află printre cele mai răspândite elemente în scoarța terestră: 2,64% Na și 2,40% K, sub formă de minerale care alcătuiesc zăcămintele exploatabile, dintre care cele mai importante sînt:

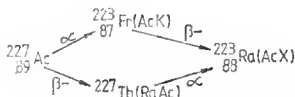
- halogenuri: NaCl — *sarea gemă*, KCl — *silvina*, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — *carnalita*, Na_3AlF_6 — *criolita*;
- azotați: NaNO_3 — *salpetrul de Chile*, KNO_3 — *salpetrul de potasiu*;
- sulfați: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — *mirabilitul*, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — *polucitul*;
- aluminosilicați: $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ — *albitul*, $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ — *ortoclasul*.

Litiul, rubidiul și cesiul sînt metale rare, disperse, primul apărînd în cadrul unor aluminosilicați: $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ — *spodumen*; $\text{KL}_{1,5}\text{Al}_{1,5}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$ — *lepidolit*, celelalte însoțind de regulă mineralele de sodiu și potasiu, rubidiul neavînd minerale proprii. Deoarece are raza ionică apropiată de a potasiului, el este autreat de mineralele acestuia.

În natură, sărurile metalelor alcaline provin din transformarea silicaților naturali insolubili sub acțiunea agenților atmosferiei, sub formă de săruri solubile, care sînt transportate de apele curgătoare în mări și oceane, unde s-au acumulat în decursul timpurilor, mai ales sub formă de clorură de sodiu. Prin evaporarea mărilor interioare, aceste săruri s-au depus în ordinea solubilității lor crescînde, formînd zăcămintele de sare (saline), care în straturile superioare pot fi impurificate cu săruri de potasiu și magneziu. În prezent, ele se extrag din saline sau prin evaporarea apelor marine. Se menționează faptul, că spre deosebire de sodiu, potasiul s-a

acumulat de 40 de ori mai puțin în apele marine, în schimb el a rămas în sol, fiind absorbit de coloizi prezenți aici, devenind un element indispensabil vieții plantelor.

Franciul este un element în exclusivitate radioactiv și se găsește în mineralele de uraniu, unde se formează prin dezintegrarea ^{227}Ac în cantități infime, $1,34 \cdot 10^{-11}$ g Fr la 3 tone de uraniu :



Metalele alcaline având potențiale de oxidare standard ridicate nu se pot obține prin electroliza soluțiilor apoase ale compuşilor lor, deoarece ar forma hidroxizii respectivi. Metodele industriale de obținere a elementelor alcaline constau din electroliza clorurilor sau a hidroxizilor topiți. Deși se pot obține și pe calea reducerii metalotermice a hidroxizilor, carbonaților sau halogenurilor, aceste metode se folosesc mai ales în cazul rubidiului și cesiului. Indiferent de modul de obținere, elementele alcaline se purifică prin distilare în vid sau în atmosferă de gaz inert.

9.1.1. Proprietăți fizice

După modul de variație al proprietăților, elementele alcaline constituie o grupă omogenă. Cu excepția litiului, au cele mai mari volume atomice, raze atomice și raze ionice din perioada din care fac parte (tabelul 9.1). În stare elementară cristalizează în rețele cubice centrate intern, au duritatea <1 (scara Mohs), putând fi tăiate cu cuțitul, cel mai moale fiind cesiul; sînt compresibile, putînd fi prelucrate prin presare și laminare la rece, litiul avînd proprietăți mecanice asemănătoare cu ale plumbului. Metale alb-argintii în tăietură proaspătă, în aer umed devin cenușii, în urma oxidării și carbonatării, fapt pentru care se păstrează sub petrol sau ulci de parafină. Elementele alcaline sînt cele mai ușoare metale, litiul, sodiul și potasiul avînd densități <1 , litiul fiind cel mai ușor metal cunoscut (0,53), fapt pentru care plutește la suprafața petrolului. Sînt metale ușor fuzibile și volatile, vaporii lor, în majoritate monoatomici, sînt intens și caracteristic colorați, la fel și combinațiile volatile ale lor, capabile să coloreze flacăra incoloră a unui bec de gaz :

Li	Na	K	Rb	Cs
Roșu-cenușiu	Galben-intens	Violet	Roz-violet	Violet albastru

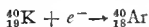
Au conductibilități electrice și termice mari, iar după valorile susceptibilităților magnetice sînt paramagnetice. După gazele rare, prezintă cele mai mici electronegativități dintre toate elementele și tensiuni de ionizare mici care scad în grupă de la litiu la cesiu, fiind cele mai tipice elemente metalice, fără capacitate de a accepta electroni. Se dizolvă în amoniac lichid, rezultînd soluții albastre-închise care devin arămii la concentrații

Proprietățile fizice ale metalelor alcaline.

Proprietăți fizice	Li	Na	K	Rb	Cs
Masa atomică	6,941	22,9898	39,098	85,4674	132,905
Volum atomic, cm ³ /atom. g, la 20°C	13,00	23,70	45,4	55,8	71,06
Raza atomică, nm	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267
Raza ionică (M ⁺), nm	0,060	0,095	0,135	0,148	0,168
Potențial de ionizare, eV	5,39	5,13	4,33	4,17	3,89
Potențial de electrod standard (M ⁺ /M), V	-3,045	-2,714	-2,925	-2,925	-2,92
Electronegativitate	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Densitate, g/cm ³ (20°C)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Duritate (scara Mohs)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Temperatura de topire, °C	179,5	99,7	63,5	38,7	28,5
Temperatura de fierbere, °C	1340	883	776	713	690
Conductibilitatea termică (Ag=1)	0,16	0,33	0,23	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg=1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9
Susceptibilitatea magnetică ($\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18°C)	0,50	0,51	0,53	0,20	0,22
Culoarea	Alb-argintie				Alb-aurie
Structura cristalină	Cubică centrată				
Răspîndire, %	$5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$

mari de metal, cu caracter reducător și stabilitate mică, descompunându-se încetul cu încetul în amiduri și hidrogen. Cu mercurul formează amalgame dintre care cele mai importante sînt amalgamele cu sodiu. Formează aliaje valoroase cu unele metale cum sînt cele de tip: Li—Mg; Li—Al; Li—Be; Li—Zn; Li—Ca; Na—K; Na—Pb; K—Ca; K—Pb; Rb—Na; Rb—Cs etc., cărora le îmbunătățesc proprietățile mecanice.

Franciul și toți izotopii săi naturali și artificiali sînt radioactivi cu timpi de înjumătățire mici, cei mai importanți fiind ^{223}Fr ($T = 22$ min) natural și ^{212}Fr ($T = 23$ min) artificial. Potasiul are un izotop radioactiv natural ^{40}K ($T = 1,3 \cdot 10^9$ a), care prin dezintegrare de tip K trece în argon:



Din această cauză, tuturor mineralelor naturale de potasiu li se poate determina „vîrsta” pe baza cantității de argon conținută (*metoda argonului*). Rubidiul are, de asemenea, un radioizotop cu timp mare de înjumătățire ^{87}Rb ($T = 1,15 \cdot 10^{10}$ a).

9.1.2. Proprietăți chimice

Caracterizate prin faptul că sînt cele mai reactive și electropozitive elementele cunoscute, proprietăți care cresc în grupă de la litiu la cesiu, elementele alcaline formează exclusiv combinații în starea de oxidare (I),

iar în seria tensiunilor electrochimice ocupă primele locuri, în ordinea: Li, K, Rb și Cs. Au caracter reducător, putând deplasa metalele din oxizi, halogenuri și alte combinații, caracter bine ilustrat și de reacția cu apa, cu formare de hidroxid și degajare de hidrogen:



Spre deosebire de litiu a cărui reacție cu apa este puțin energetică, la următoarele elemente reacția este din ce în ce mai energetică, astfel că în cazul sodiului, căldura degajată topește metalul care plutește la suprafața apei.

Cu alcolii reacționează asemănător cu apa, formând alcoxizii (ROM) și degajând hidrogen.

Încălzite în aer uscat sau în oxigen, reacționează diferit: pe cînd litiul mai întîi se topește, apoi arde trecînd în oxid, Li_2O , sodiul se aprinde trecînd în peroxid, Na_2O_2 , iar celelalte elemente alcaline trec în superoxizi, MO_2 , rubidiul și cesiul apînzîndu-se spontan în aer chiar la temperatura camerei.

La cald, toate se combină cu hidrogenul, formînd hidruri ionice de tip MH, în care hidrogenul este ion negativ H^- .

Cu halogenii reacționează diferențiat spre a forma halogenurile corespunzătoare. Astfel, în atmosferă de fluor sau clor, toate se aprind și ard cu flacără vie la temperatura camerei. În brom lichid, la temperatura camerei, spre deosebire de litiu și sodiu care reacționează numai la suprafață, celelalte se combină cu explozie. Cu iodul se combină violent numai la cald.

Litiul are numeroase proprietăți asemănătoare cu magneziul, fiind mai puțin reactiv decît celelalte elemente din grupă și singurul metal alcalin care reacționează direct cu azotul molecular, chiar la $25^\circ C$, și cu siliciul, formînd Li_3N respectiv Li_4Si_2 . Încălzit cu cărbune litiul formează și o acetilură, Li_2C_2 , spre deosebire de omologii săi din grupă, ale căror acetiluri se obțin prin încălzirea metalului respectiv în atmosferă de acetalenă.

Prin combinarea carbonului 60 (fulerena) cu potasiu, rubidiu și cesiu, se formează substanțe de tipul MC_{60} cu proprietăți supraconductoare cuprinse între 18 K și 40 K. La cald, metalele alcaline reacționează cu fosforul, arsenul și stibiul, formînd *fosfuri*, M_3P , *arsenuri*, M_3As , respectiv *stibiuri*, M_3Sb . Spre deosebire de litiu, sodiul și potasiul care se aprind în contact cu sulful topit, rubidiul și cesiul reacționează numai cu vaporii de sulf, în toate cazurile rezultînd *sulfuri*, M_2S .

9.1.3. Proprietăți fiziologice

Ionii de sodiu și potasiu sînt indispensabili pentru viața celulelor vii. În organismele animale predomină ionii de sodiu, care intervin în excitabilitatea și contractibilitatea mușchilor. Ionii de potasiu au o acțiune antae gonistă celor de sodiu, inhibînd activitatea musculară și exercitînd o acțiune diuretică, opusă celei hidratante a ionilor de sodiu. În rîgmul vegetal prei domină potasiul, plantele absorbînd circa 5 kg potasiu la hectar. Deși în doze mari sărurile de litiu sînt toxice, în doze mici au proprietăți diuretice și capacitatea de a dizolva acidul uric, utilizîndu-se în tratamentul artritei.

9.1.4. Întrebuințări

Litiul se utilizează pentru obținerea unor aliaje de aluminiu sau de plumb—calciu—sodiu cu rezistență mecanică sporită, agent de rafinare în metalurgie pentru îndepărtarea gazelor (hidrogen, azot, oxigen) sau a unor impurități (carbon, fosfor, arsen), catalizator, compușii săi la fabricarea sticlei, glazurilor ceramice, la săpunuri, lubrifianți și în industria farmaceutică.

Sodiul se utilizează la elaborarea unor aliaje de antifricțiune pe bază de plumb, reducător în procedeele metalotermice, în lămpile monocromatice cu vapori de sodiu, agent de răcire în reactoarele nucleare, agent reducător în chimia organică sub formă de amalgam de mercur, la sinteza unor compuși cum sînt: cianura, amidura, peroxidul și altele. Dintre sărurile sale, clorura, sulfatul și carbonatul sînt materii prime cu largă utilizare în tehnică și economie.

Potasiul are utilizări mai limitate, din cauza prețului mai ridicat. Se folosește ca reducător în metalotermie, la obținerea unor aliaje de plumb pentru lagăre, la confecționarea celulelor fotoelectrice etc. Sărurile sale au importanță deosebită la fabricarea îngrășămintelor pentru agricultură.

Rubidiul și cesiul, de asemenea, au utilizări limitate, din cauza costurilor foarte ridicate, fiind prezente în compoziția unor aliaje cu sodiu-potasiu-stibiu, și la fabricarea unor celule fotoelectrice.

9.1.5. Combinații

Majoritatea combinațiilor generate de elementele alcaline sînt ionice și incolore, cele metalorganice fiind în mică proporție covalente.

Hidrurile alcaline, MH , sînt substanțe solide, incolore, cristalizate în rețea cubică de tip $NaCl$, care topite disociază în ioni M^+ și H^- . Au caracter reducător și reacționează energic cu apa, formînd hidroxid și degajînd hidrogen.

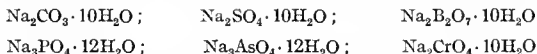
Oxizii, M_2O , substanțe solide colorate de la alb la portocaliu (Rb_2O), cristalizate în rețele cubice (tip anti fluorină), cu excepția Li_2O cu rețea anti- CdI_2 . Prin încălzire trec în peroxizi, iar cu apa formează hidroxizi. Absorb dioxid de carbon și amoniac, trecînd în carbonați respectiv amiduri.

Peroxizii, M_2O_2 , substanțe microcristaline, galbene, cubice, prin încălzire se descompun în oxizi și oxigen, cu apa trec în hidroxizi și oxigen, absorb CO_2 și degajă oxigen. Sînt agenți oxidanți importanți.

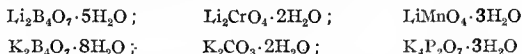
Hidroxizii, MOH , substanțe albe, opace, higroscopice, bazele cele mai puternice, ușor solubile în apă și alcool, cu mare degajare de căldură. Absorb CO_2 din aer carbonatîndu-se.

Halogenurile, MX , alb-incolore, ionice tipice, cu structură cubică tip $NaCl$, cu excepția $RbCl$, $CsCl$, $CsBr$, CsI cu rețea cubică (tip $CsCl$), solubile în apă, în afară de fluorurile de litiu și sodiu.

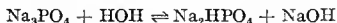
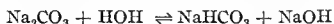
Sărurile *oxoacizilor*, cu excepția celor cu anionul colorat, sînt alb-in-colore, ușor solubile în apă. Cele de sodiu au tendința de a forma cristalohidrați:



Într-o măsură mai mică, formează cristalohidrați și compușii de litiu și potasiu, cei de rubidiu și cesiu fiind anhidri:



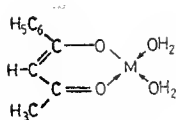
Solubilitatea sărurilor de litiu se aseamănă cu a celor de magneziu, litiul posedînd cele mai multe săruri greu solubile (Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiF). Printre sărurile greu solubile ale celorlalte elemente alcaline se numără: perclorații MClO_4 ; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; hexacloroplatinatul de sodiu $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{PtCl}_6]$, tetrafenilboratii $\text{M}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; acetatul de uraniu cu zinc și sodiu, $\text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și altele. Sărurile elementelor alcaline cu acizii slabi (CH_3COO^- , CO_3^{2-} , CN^- , HS^- , PO_4^{3-}), în soluție apoasă, hidrolizează cu reacție alcalină. De exemplu:



Elementele alcaline formează compuși metalorganici ionici de tipul MR , unde $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , cu excepția celor de litiu, cu caracter covalent și tendința de polimerizare. Din cauza configurației electronice stabile de gaz rar a ionilor de metale alcaline, a razelor mari și a slabei polarizabilități, au capacitate foarte redusă de a forma compuși coordinațivi. Printre puținii complecși relativ stabili se află cei cu aminoacizi, uree, fenantrolina, precum și chelați cu benzoilacetona și salicilaldehida (fig. 9.1). Odată cu descoperirea criptaților (1967) s-a stabilit că elementele alcaline pot forma compuși cu liganzi polieterici macrociclici (fig. 9.2, *a*) sau macropoliciclici (fig. 9.2, *b*), deosebit de stabili și selectivi. Prin includerea unui ion metalic alcalin în cavitatea unui ligand macropoliciclic, apare o specie ionică nouă care se comportă ca un cation de metal alcalin „supergreu”, cum sînt criptatul de sodiu $[\text{Na}^+ \subset 2.2.2.]$ și de potasiu $[\text{K}^+ \subset 2.2.2.]$. Aceștia pot stabiliza specii neobișnuite, cum este sodiura de sodiu $[\text{Na}^+ \subset 2.2.2.]\text{Na}$, conținînd ca anion sodiul, compus izolat sub formă de cristale aurii, cu luciu metalic. A fost sintetizat și analogul de potasiu $[\text{K}^+ \subset 2.2.2.]\text{K}$, substanță solidă, albastră și paramagnetică.

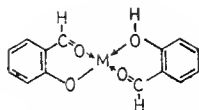
9.2. Elemente alcalino-pămîntoase

Denumirea lor provine de la faptul că proprietățile oxizilor și hidroxizilor de calciu, stronțiu și bariu reamintesc pe ale elementelor alcaline, pe cînd ale beriliului și magneziului se aseamănă cu ale elementelor din



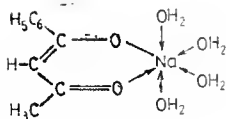
$M = \text{Li, Na, K}$

a

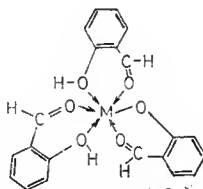


$M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$

b

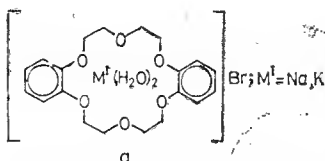


a



b

Fig. 9.1. Structura unor chelați de elemente alcaline cu:
a — benzoiacetona; b — salicilaldehida, în ambele cazuri cu coordonare tetraedrică și octaedrică.



a



b

Fig. 9.2. Criați ai metalelor alcaline cu liganzi macrociclici:
a — cu polietere de tip „coroană”; b — cu liganzi macrobicyclici.

grupa IIIA, în special cu alumiiniul, cunoscute sub numele de „pământuri”. În particular, beriliul s-a numit gluciniu de la grecescul *glykys* = =dulce, referință la sărurile sale care au această calitate, numele actual provenind de la mineralul *beriliu*, din care se extrage. Magneziul și stronțitul au denumiri legate de locul unde au fost descoperite: Magnezia — oraș în Asia Mică și Stronțian — sat în Scoția. Numele calciului provine de la latinescul *calce* = piatră (piatră de var), al bariului de la grecescul *barus* = greu, iar al radiului de la latinescul *radius* = rază, referință la emisia de radiații nucleare.

Calciul și magneziul se află printre cele mai răspândite elemente din scoarța terestră (3,50% Ca și 2,1% Mg), sub formă de masive de: carbonați (CaCO_3 — *calcar*, *piatră de var*, *marmură*; MgCO_3 — *magnezita*;

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — *dolomita*), sulfati ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — *ipsul*, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — *epsomitul*), halogenuri (CaF_2 — *fluorina*, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — *carnalita*), silicați ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ — *anortita*, $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ — *wolastonita*, $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — *serpentina*, $\text{Mg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ — *talcul*, fosfați ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — *apatita*) etc.

Stronțiul și bariul, mai puțin răspândite (0,035% Sr; 0,05% Ba), se găsesc sub formă de sulfati (SrSO_4 — *celestina*, BaSO_4 — *baritina*) și carbonați (SrCO_3 — *stronțianita*, BaCO_3 — *witherita*). Beriliul este un element rar ($6,0 \cdot 10^{-4}\%$) răspândit sub formă de aluminați sau aluminosilicați ($\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ — *crisoberilul*, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ — *berilul*). Radiul se găsește în toate minereurile de uraniu, în special în U_3O_8 — *pechblendă*, circa 200 mg Ra/t de uraniu, fiind răspândit în scoarța terestră abia $2,0 \cdot 10^{-10}\%$.

Elementele alcalino-pămîntoase se obțin, în special, prin electroliza halogenurilor topite în amestec cu halogenuri alcaline, sau pe cale metalo-termică, prin reducerea oxizilor sau halogenurilor cu siliciu, aluminiu sau sodiu. Radiul rezultă ca subprodus al industriei uraniului.

9.2.1. Proprietăți fizice

Cu excepția beriliului și magneziului, celelalte elemente din grupa IIA (calciul, stronțiul, bariul și radiul) formează o grupă parțial omogenă, fiind numite *alcalino-pămîntoase propriu-zise*. Volumele și razele atomice sînt mari, în perioade urmînd imediat după elementele alcaline, cu excepția beriliului la care acestea scad mult. În comparație cu ionii metalelor alcaline, din cauza atracției electronilor planetari de către sarcina nucleară pozitivă, au razele ionice mult mai mici (tabelul 9.2).

Spre deosebire de beriliu și magneziu care cristalizează în rețea hexagonal-compactă, calciul, stronțiul și radiul prezintă rețele cubice cu fețe centrate, iar bariul rețea cubică centrată intern. Aceste structuri, precum și existența mai multor stări alotropice, la calciu și stronțiu, determină o variație neordonată a proprietăților fizice în grupă. Metale alb-argintii în tăietură proaspătă, în aer devin cenușii, acoperindu-se cu o peliculă de oxid. Cu excepția beriliului și magneziului se păstrează sub petrol sau ulei de parafină. În afară de radiu, sînt metale ușoare, dar mai grele decît cele alcaline, mai dure decît plumbul, beriliul fiind atît de dur (6,7 scara Mohs) încît zgîrie sticla. Spre deosebire de beriliu care este casant, neputînd fi laminat și trefilat, magneziul în stare pură este deosebit de maleabil și plastic. Temperaturile de topire și de fierbere au valori mai ridicate decît ale metalelor alcaline. Sărurile volatile colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în culori caracteristice:

Ca	Sr	Ba	Ra
Roșu-cărămiziu	Roșu-carmin	Galben-verzui	Carmin

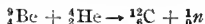
Conductibilitățile termice și electrice sînt mari la beriliu, magneziu și calciu și au valori mici la stronțiu și bariu. Electronegativitățile lor sînt mici, în perioade urmînd imediat după ale elementelor alcaline, față de care au valori mai mari (0,9—1,5). Tensiunile de ionizare, mici, atestă faptul că atomii lor cu excepția beriliului, pierzînd electronii ns^2 , se ionizează ușor, trecînd în ioni pozitivi de M^{2+} cu configurație de gaz rar.

Tabelul 9.2.

Proprietățile fizice ale metalelor alcalino-pămîntoase.

Proprietăți fizice	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Masa atomică	9,0122	24,305	40,08	87,62	137,34
Volum atomic, cm^3/atom , g, la 20°C)	4,85	14,00	26,1	34,0	38,3
Raza atomică, nm	0,112	0,160	0,197	0,216	0,222
Raza ionică (M^{2+}), nm	0,031	0,065	0,099	0,113	0,135
Potențiale de ionizare, (1) în V	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21
(2)	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00
Potential de electrod standard (M^{2+}/M), V	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90
Electronegativitatea	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Densitatea, g/cm^3 (20°C)	1,86	1,74	1,54	2,60	3,70
Duritate (scara Mohs)	6,7	2,5	2,3	1,8	3,0
Temperatura de topire, $^\circ\text{C}$	1284	651	845	757	710
Temperatura de fierbere, $^\circ\text{C}$	2967	1107	1384	1366	1637
Conductibilitatea termică (Ag=1)	0,38	0,38	0,30	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg=1)	10,4	20,4	21,8	3,0	1,5
Susceptibilitatea magnetică ($\% \cdot 10^{-6}$ u.e.m, la 18°C)	-1,0	0,55	1,10	-0,2	0,9
Culoarea	Cenușiu deschis	Alb-argintie			
Structura cristalină	h.c	h.c	α -c.f.c. β -h.c.	α -c.f.c. β -h.c.	c.c.
Răspîndirea, %	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,1	3,5	0,035	0,05

Caracterul electropozitiv crește în grupă de la beriliu la radium. Calciul, stronțitul și bariul se dizolvă în amoniac lichid, rezultând soluții albastre-închise la culoare, care la evaporare depun cristale de hexaammină de tip $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]$. Cu metalele formează o serie de aliaje, dintre care cele mai importante sînt: *duraluminiul* (Al cu Mg, Cu, Si, Mn) și *elektronul* (Mg cu Al, Zn, Mn). Radiumul este prezent în cele trei familii radioactive naturale cu 4 radioizotopi, cel mai reprezentativ fiind ^{226}Ra ($T=1620\text{a}$), membru al familiei uraniului. Beriliul, prin bombardare cu particule α de la o sursă de ^{210}Po , ^{226}Ra sau ^{238}Pu dă naștere la o reacție nucleară cu emisie de neutroni cu spectru energetic continuu:



9.2.2. Proprietăți chimice

Elementele alcalino-pămîntoase formează combinații numai în starea de oxidare (II), beriliul asemănîndu-se, în multe privințe, cu elementul în diagonală, aluminiul, iar ionul de magnezin Mg^{2+} , cu cel de zinc, Zn^{2+} . Beriliul manifestă caracter esențial covalent, neformînd combinații în care să existe ioni simpli de Be^{2+} ca atare, nici măcar în BeF_2 și BeO cu caracter parțial ionic, deși formal, în unele reacții se operează cu ionul

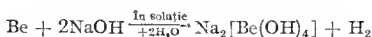
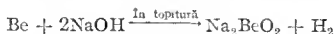
de beriliu Be^{2+} . De asemenea, și unii compuși de magneziu au legături cu apreciable caracter covalent. Elemente puternic electropozitive, radiul, bariul, stronțitul și calciul urmează în seria tensiunilor după cesiu, iar magneziul după sodiu și gadoliniu. Au caracter reducător, la cald putând disloca unele metale, mai ales tranziționale din oxizi sau halogenuri (procedul Kröll).

Elementele alcalino-pămîntoase propriu-zise și amalgamul de magneziu reacționează cu apa la rece, cu degajare de hidrogen și formare de hidroxid:



Reacția nu are loc cu beriliul și magneziul, deoarece acestea, în prezența apei, formează un strat protector de hidroxizi greu solubili.

Fiind metale puternic electropozitive, se dizolvă ușor în acizi minerali diluați, cu formare de săruri și degajare de hidrogen, cu excepția beriliului care se dizolvă numai în HCl sau H_2SO_4 concentrați, precum și în hidroxizi alcalini topiți sau în soluții concentrate la cald, cînd rezultă berilați:



Beriliul, în acid azotic concentrat, devine pasiv întocmai ca aluminiul. Elementele alcalino-pămîntoase reacționează cu alcoolul etilic formînd etilați și degajînd hidrogen:



Deși au mare afinitate pentru oxigen, ele reacționează diferențiat. Pe cînd calciul, stronțitul și bariul se oxidează ușor, trecînd în oxizi de tip MO chiar la temperatura camerei, bariul se aprinde în aer prin simplă presare. Beriliul și magneziul, în aceste condiții, nu sînt atacați de oxigen. Prin încălzirea sub formă de pulberi sau benzi subțiri, se aprind și ard cu flacără vie, magneziul cu o lumină albă-orbitoare, trecînd în oxizi normali (BeO , MgO). Încălzite în atmosferă de hidrogen la 400°C , elementele alcalino-pămîntoase, cu excepția beriliului, reacționează cu hidrogenul formînd hidruri ionice de tipul MH_2 . Încălzite și introduse în atmosferă de fluor sau clor, beriliul și magneziul reacționează cu incandescență, pe cînd în brom sau iod, reacția are loc la temperaturi mai ridicate. Calciul, stronțitul și bariul reacționează numai cu fluorul la temperatura ambiantă, și anume cu incandescență, reacțiile cu ceilalți halogeni fiind posibile numai la cald. Tot la cald, elementele alcalino-pămîntoase se combină cu sulfurul, seleniul, telurul, azotul, fosforul, arsenul, și stibiul spre a forma *sulfuri*, MS , *seleniuri*, MSe , *telururi*, MTe , *azoturi*, M_3N_2 , *fosfuri*, M_3P_2 , *arsenuri*, M_3As_2 respectiv *stibiuri*, M_3Sb_2 . Cu excepția beriliului, elementele alcalino-pămîntoase reacționează la cald cu carbonul, formînd *carburi ionice* de tipul MC_2 , care se descompun cu apă în hidroxid și acetilenă.

Carbura de beriliu, Be_2C , se obține pe cale indirectă, în reacția dintre oxidul de beriliu și carbon la temperatură înaltă; și ea reacționează cu apa, în mod deosebit, degajând metan alături de $\text{Be}(\text{OH})_2$. În atmosferă de amoniac gazos, calciul, stronțiul și bariul se transformă, la cald, în amiduri de tipul $\text{M}(\text{NH}_2)_2$.

9.2.3. Proprietăți fiziologice

Spre deosebire de beriliu, bariu și compușii lor solubili, care sînt toxici, magneziul, calciul și într-o măsură mai mică stronțiul sînt elemente importante pentru regnul vegetal și animal. În regnul vegetal, magneziul se află în frunze, fructe și clorofilă, iar calciul în organele de susținere. În regnul animal, magneziul are rol plastic în compoziția scheletului, fiind prezent în mușchi, inimă, creier, ficat etc., influențînd activitatea unor enzime. Calciul se găsește în toate țesuturile, în primul rînd în cel osos, reglînd echilibrul hidric în contracția organelor, acționînd antagonic față de ionii de magneziu și de cei alcalini. Introdus în organism, radiul și sărurile sale cauzează maladia actinică. Depus pe ace de oțel, în trecut s-a utilizat ca sursă de iradiere în tratamentul cancerului.

9.2.4. Întrebuințări

Beriliul se folosește la prepararea aliajelor pe bază de cupru (bronzi de beriliu) cu rezistență mecanică mare și anticorozive, la confecționarea ferestrelor pentru tuburile de raze X, la prepararea surselor de neutroni de laborator.

Magneziul este cel mai utilizat în stare metalică, la fabricarea unor redresori de curent, în pirotehnică (rachete luminoase), ca agent reducător în metalotermie, dezoxidant al unor aliaje, la obținerea unor aliaje ușoare cu însușiri metalice superioare, cum sînt: *duraluminiul* cu 0,2–2% Mg, *elektronul* cu 90% Mg și *magnaliul* cu 3–20% Mg. Dintre compușii săi, cei mai utilizați sînt: oxidul, material refractar, derivații Grignard în sinteza organică, sulfatul în medicină și alții.

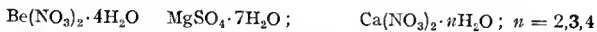
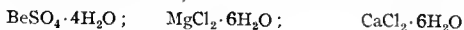
Calciul metalic se utilizează ca agent reducător în metalotermie, la prepararea unor aliaje pe bază de plumb pentru lagăre, la desulfurarea produselor petroliere și la purificarea gazelor rare. Dintre compușii săi, cei mai utilizați sînt: carbura, oxidul, hidroxidul, carbonatul, sulfatul și clorura, importante materii prime pentru diverse ramuri industriale și în construcții.

Stronțiul și bariul iutră, de asemenea, în compoziția unor aliaje pe bază de plumb, iar combinațiile sale se folosesc în pirotehnică, în particular sulfatul de bariu la prepararea betoanelor grele pentru protecția împotriva radiațiilor nucleare electromagnetice.

9.2.5. Combinații

Cu excepția beriliului care formează combinații cu legături predominant covalente, ionii de Be^{2+} neputînd fi prezenți atît în stare solidă, cît și în soluție, caracter prezent în parte și în cazul magneziului, elementele alcalino-pămîntoase propriu-zise generează compuși cu un grad pronunțat de ionicitate al legăturilor, care crește în grupă o dată cu numărul atomic Z al elementelor.

În general, compușii acestor elemente sînt alb-incolori, cu excepția celor cu anion colorat (CrO_4^{2-} , MnO_4^- etc.). Spre deosebire de sărurile de beriliu care au gust dulce, cele de magneziu sînt amare. În comparație cu elementele alcaline, elementele din grupa IIA au un număr mai mare de săruri greu solubile în apă, cum sînt: fluorurile (cu excepția BaF_2), carbonații, sulfații (cu excepția BeSO_4 și MgSO_4), azotații (excepție $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$), fosfații, oxalații, cromații etc. Sărurile solubile, fără excepție, separă cristalohidrați:



Hidruurile, MH_2 , sînt substanțe solide, alb-cenușii, cu caracter reductiv, care reacționează energic cu apa, alcoolii și amoniacul, cu degajare de hidrogen.

Oxizii, MO , sînt substanțe solide, alb-incolor, cu caracter bazic, cristalizate în rețele cubice (tip NaCl), cu excepția BeO hexagonal (tip würtzită) cu caracter amfoter ca de altfel și MgO . Cei alcalino-pămîntoși propriu-ziși, cu apa, generează hidroxizi.

Hidroxizii, $\text{M}(\text{OH})_2$, sînt pulberi albe, cristalizate în rețele hexagonal-stratificate (tip CdI_2), deliquescente, bazice, a căror tărie și solubilitate crește în grupă de la magneziu la bariu. $\text{Be}(\text{OH})_2$ face excepție, fiind amfoter, deci solubil în acizi diluați și hidroxizi alcalini, în cazul celor din urmă formînd berilați solubili $\text{M}_2^+[\text{Be}(\text{OH})_4]$.

Halogenurile, MX_2 , se deosebesc de ale beriliului, care au legături covalente și hidrolizează în mediu apos. Halogenurile celorlalte elemente din grupă sînt ionice, fluorurile cristalizînd în rețea cubică (excepție MgF_2 -tetragonală), restul în rețele hexagonal-stratificate (tip CdI_2), cu excepția MgCl_2 , romboedrică (CdCl_2), incolor, deliquescente.

Carbonații, MCO_3 , sînt compuși greu solubili în apă, cu excepția BeCO_3 ușor solubil, care sub acțiunea CO_2 formează hidrogenocarbonați ușor solubili în apă. Prin disocierea termică trec în oxizi și CO_2 , iar sub acțiunea acizilor minerali degajă CO_2 .

Sulfații, MSO_4 , cu excepția celor de beriliu și magneziu, sînt greu solubili în apă, solubilitatea variînd în ordinea:



Combinații metalorganice. Beriliul și magneziul formează compuși de tip BeR_2 , unde $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 respectiv MgR_2 , iar $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , substanțe reactive și sensibile la acțiunea oxigenului și a umidității. Magneziul se remarcă prin capacitatea de a forma halogenuri magneziuorganice de tip RMgX (reactiv Grignard), foarte importante în sinteza organică.

Combinații complexe. Deși au capacitate mică de a forma combinații complexe, beriliul generează cu ușurință ioni complecși cum sînt: $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$; $[\text{BeF}_4]^{2-}$; $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$; $[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$; $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ pre-

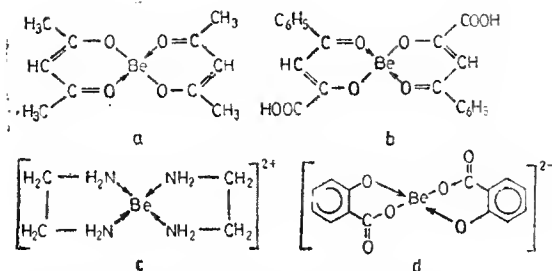


Fig. 9.3. Structura unor chelați de beriliu cu:

a - acetilacetona; b - acidul benzoil-piruvic; c - etilendiamina; d - acidul salicilic.

cum și ionul $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ prezent în cristalohidrați, ori tetraammina $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ foarte stabilă la încălzire. Tot beriliul generează numeroși chelați cu etilendiamina, acetil-acetona, acidul benzoil-piruvic și acidul salicilic (fig. 9.3). Acetil-acetona formează chelați asemănători și cu restul elementelor alcalino-pămîntoase.

De asemenea ionul de magneziu, avînd un caracter ușor covalent al legăturilor sale, generează un număr restrîns de complecși, clasici, cum sînt tetra- și hexaaquaclorații $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (la -60°C), tetra- și hexamaminele $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ respectiv $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, nestabile și higroscopice. Printre complecșii neutrii de tip nechelatic, se află dicrolopentadienil-magneziul, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, cristale incolore, cu o structură asemănătoare cu a ferocenului (fig. 9.4) și bromo-etil-bis(eteratul) de magneziu, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (fig. 9.5). Ionii de magneziu reacționează cu oxina ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$), în prezență de NH_4Cl și NH_4OH la pH 9,5–12,5 formînd un oxinat neutru de magneziu $[\text{Mg}(\text{oxinat})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, precipitat galben-brun (fig. 9.6) iar cu complexonul EDTA, un chelat (fig. 9.7) la pH ~ 10.

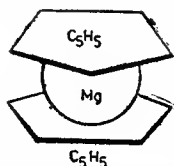


Fig. 9.4. Structura dicrolopentadienil-magneziului.

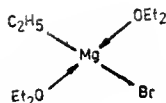


Fig. 9.5. Structura bromo-etil-bis(eterului) de magneziu.

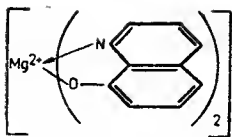


Fig. 9.6. Structura oxinatului de magnezin.

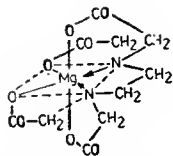


Fig. 9.7. Structura complexonatului de magneziu cu EDTA.

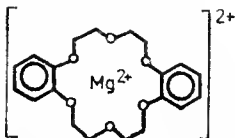


Fig. 9.8. Structura cripatului de magneziu cu dibenzo-24-cooroană-8.

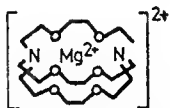


Fig. 9.9. Structura cripatului de magneziu cu o diamină macrobiceică.

Deosebit de interesante sînt reacțiile ionului de magneziu cu polietarii macrociclici octadentați, cum este dibenzo-24-cooroană-8, cînd formează criptați foarte stabili (fig. 9.8). Astfel de compuși mai stabili și mai selectivi se obțin cu diaminele macrobiceice, cum este $[Mg^{2+} \subset 2.2.2]$ (fig. 9.9). Elementele alcalino-pămîntoase propriu-zise au o capacitate și mai mică de a forma compuși coordinativi. Spre deosebire de ioni de calciu care generează chelați cu diripidilul, acidul malic, acidul picrolonic, feronul și murexidul, ionii de stronțiu se complexează numai cu murexidul, iar cei de bariu cu acidul picrolonic. În schimb toate elementele acestei grupe dau chelați cu complexonul EDTA.

10. Elementele metalice din blocul p

III A	IV A	VA	VIA
Aluminiu, $_{13}\text{Al}$ [Ne] $3s^2p^1$	Germaniu, $_{32}\text{Ge}$ [Ar] $3d^{10}4s^2p^2$		
Galiu, $_{31}\text{Ga}$ [Ar] $3d^{10}4s^2p^1$	Staniu, $_{50}\text{Sn}$ [Kr] $4d^{10}5s^2p^2$	Stibiu, $_{51}\text{Sb}$ [Kr] $4d^{10}5s^2p^3$	
Indiu, $_{49}\text{In}$ [Kr] $4d^{10}5s^2p^1$	Plumb, $_{82}\text{Pb}$ [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$	Bismut, $_{83}\text{Bi}$ [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^3$	Poloniu, $_{84}\text{Po}$ [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$
Taliu, $_{81}\text{Tl}$ [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^1$			

Structura învelișurilor electronice exterioare ale lor, de tip ns^2p^{1-4} este caracterizată de prezența unei perechi de electroni s „inerti”, mai puternic atrași de nucleu, care manifestă o rezistență remarcabilă față de participarea la diferite interacții. Aluminiul și galiul se evidențiază prin capacitatea de a forma compuși cu deficiență de electroni, conținând legături tricentrice, bi- sau polielectronice. În general, au caracter metalic mai puțin pronunțat decât al metalelor de tip s, iar proprietățile lor corespund unor comportări intermediare între elementele metalice și nemetalice. Variația neregulată a proprietăților fizico-chimice subliniază caracterul neomogen al metalelor de tip p.

La elementele din perioada a VI-a (taliu, plumb, bismut), stările de oxidare inferioare sînt cele mai caracteristice, în care taliul (I), în multe privințe, reamintește elementele alcaline, precum și argintul, iar plumbul (II) se aseamănă, în unele comportări, cu metalele alcalino-pămîntoase. Poloniul are comportări analoage cu telurul, dar mai ales cu bismutul, pe care îl însoțește frecvent, caracterul lui metalic fiind mai puțin pronunțat decât al telurului.

Numele aluminiului vine de la latinescul *alumen* = alaiu, dat încă diu antichitate de greci și romani substanțelor astringente, al galiului de la latinescul *Gallea* = Franța, iar indiului și taliului de la liniile albatru-indigo, respectiv verde (lat. *ihalles* = ramură verde) din spectrele acestor elemente. Germaniului, descoperit de Winkler, i s-a dat numele în cinstea țării sale. Originea denumirii staniului și plumbului nu este eluci-

dată. Numele de staniu ar veni de la cuvîntul latin *stannum* = cositor, care are la bază termenul *stas* = dur, stabil, din limba sanscrită, iar a plumbului de la grecescul *plumbus*. Stibiul și-a luat numele de la grecescul *stimmis* = mineral de stibiu, iar bismutul de la germanul *weis-smuth* = materie albă, cum se numea sulfura sa. În ce privește poloniul, numele i s-a atribuit de către descoperitoarea lui Marie Curie (1898), în cinstea patriei sale de origine Polonia.

Alumiul este cel mai răspîdit metal din scoarța terestră, în raport cu celelalte elemente, ocupînd locul al treilea (7,5%), mai ales sub formă de aluminosilicați, cum sînt: $K(AlSi_3O_8)$ — *ortoclasul*, $Na(AlSi_3O_8)$ — *albitul*, $Ca(Al_2Si_2O_7)$ — *anortita*, *zeoliții*, *ultramarinele* etc., $Al_2O_3 \cdot H_2O \sim AlO(OH)$ — *bauxita*, $[Al(OH)_3]_n$ — *hidrargilita*, $\alpha-Al_2O_3$ — *corindonul*, cu varietăți colorate: *leucosafir* — incolor, *safir* — albastru, *rubin* — roșu, *topaz* — galben, *smaragd* — verde, cu caracter de pietre prețioase, Na_3AlF_6 — *criolita* etc.

Galiul, indiul, taliul și germaniul sînt metale rare, disperse, însoțind aproape constant zincul în blende. Galiul mai compauiază alumiul în argile și bauxite, taliul mai este prezent în numeroase pirite, iar germaniul se mai găsește, în mici concentrații, în unele ape minerale, cărbuni, țîței etc. Stibiul și bismutul apar sub formă de sulfuri: Sb_2S_3 — *slibină* respectiv Bi_2S_3 — *bismutină*. Poloniul se formează prin dezintegrări α -active succesive, în familiile radioactive naturale. Sursa din care se extrage este U_3O_8 — *pechblenda*, care conține circa 0,2 mg Po la un gram de radiu.

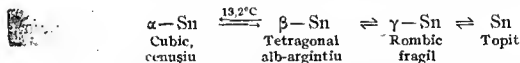
În prezent, întreaga producție mondială de alumiul se obține prin electroliza Al_2O_3 în criolită topită. Galiul, indiul, taliul și germaniul, după ce se extrag din produsele și subprodusele de la metalurgia nefcroaselor, se transformă în oxizi, care se reduc la cald cu hidrogen molecular. Staniul și plumbul se obțin prin reducerea oxizilor (SnO_2 , PbO) cu cărbunc, iar stibiul și bismutul se prepară pe cale metalotermică, tratînd sulfurile corespunzătoare la cald cu fier.

10.1. Proprietăți fizice

În stare elementară, metalele de tip *p*, deși, cristalizează în rețele compacte sau aproape compacte cu caracter metalic, structurile lor, în comparație cu ale metalelor de tip *s*, sînt mai puțin obișnuite și deosebite de rețelele tipice metalice. Dintre metalele de tip *p*, numai alumiul, plumbul și taliul prezintă rețele compacte, tipice metalice cu structură cubică, cu fețe centrate (taliul are și o varietate hexagonal-compactă). Celelalte metale din blocul *p* au structuri neobișnuite. Astfel, galiul posedă rețea ortorombică formată din molecule diatomice, indiul și β -staniul (alb) posedă rețele tetragonale cu fețe centrate aproape compacte, asemănătoare dar nu identice cu rețelele tipice metalice, germaniul și α -staniul (cenușiu) rețele cubice covalente (tip diamant), stibiul și bismutul rețele romboedrice asemănătoare cu rețeaua arseniului, iar poloniul o rețea monoclină.

Aceste structuri evidențiază, în cadrul metalelor de tip *p*, un caracter metalic mai puțin pronunțat decît al metalelor de tip *s*, iar proprietățile lor generale corespund unei comportări intermediare între elementele cu

caracter metalic și nemetalic. De aceea, în trecere de la un element la altul, modificările structurale determină modificări profunde și o variație mult mai puțin regulată a proprietăților fizico-chimice. Acest lucru se observă și în cazul aceluiași element care prezintă polimorfie. De exemplu, pe cînd α -staniul (cenușiu) are proprietăți semiconductoare, β -staniul (alb) prezintă conductibilitate metalică. De fapt, staniul prezintă trei forme polimorfe :



Deși, transformarea β -staniu în α -staniu se face încet, odată începută, ea progresează rapid în întreaga masă a metalului, care se pulverizează. Fenomenul are acțiune negativă asupra conservării obiectelor de muzeu confecționate din staniu și poartă numele de *ciuma staniului*.

Urmărind modul în care variază volumele și razele atomice (tab. 10.1), se constată că la început ele scad în grupă odată cu creșterea numărului atomic Z , apoi cresc din nou. Această comportare se datorește, în principal, efectelor contracțiilor d și f , care se fac simțite imediat după seriile de metale tranzitionale d și f . Aceste variații ale dimensiunilor atomice, corelate cu structurile metalelor de tip p , determină variația neregulată a proprietăților lor fizice și un caracter mai puțin omogen al lor. Ca urmare, metalele p au temperaturi de topire joase ($156\text{--}960^\circ\text{C}$) și puncte de fierbere înalte ($1560\text{--}2700^\circ\text{C}$), care la galiiu prezintă o diferență neobișnuit de mare între ele ($29,8\text{--}2070^\circ\text{C}$). Avînd tendință accentuată de supratopire, galiul rămîne în stare lichidă după topire la temperatura camerei, timp îndelungat. La fel și bismutul poate rămîne în stare de supratopire circa 30°C sub punctul de topire. Totodată, galiul și bismutul au o proprietate excepțională: la topire își micșorează volumul cu circa $3,2\%$ respectiv și-l măresc

Tabelul 10.1

Proprietățile fizice ale metalelor de tip p .

Proprietăți fizice	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	Sb	Bi
Masa atomică	26,9815	69,72	114,82	204,37	72,59	118,69	207,2	121,75	208,9804
Volum atomic, $\text{cm}^3/\text{at.m.g}$ (20°C)	10	11,76	15,74	17,25	13,55	16,23	18,72	18,20	21,24
Raza atomică, nm	0,143	0,141	0,166	0,171	0,137	0,162	0,175	0,161	0,182
Raza ionică, nm	0,050	0,062	0,081	0,095	0,053	0,071	0,084	0,062	0,074
Potențial de ionizare, eV (1)	5,98	6,00	5,79	6,11	7,88	7,34	7,42	8,64	8,00
Potențial de electrod, V	-1,66	-0,53	-0,34	-0,72		-0,136	-0,126	0,20	0,23
Electronegativitatea	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9
Densitatea, g/cm^3 (20°C)	2,7	5,93	7,29	11,85	5,35	5,7	11,34	6,62	9,84
Duritatea (scara Mohs)	2,6	2-3	1,1-1,2	1,5	6,3	1,5-1,8	1,5	3,3	2,1-2,5
Temperatura de topire, $^\circ\text{C}$	660	29,8	156	4,49	958	231,8	327,5	630,5	271,5
Temperatura de fierbere, $^\circ\text{C}$	2450	2070	2100	1390	2708	2362	1620	1380	1560
Conductibilitatea electrică ($Hg=1$)	37,7	1,87	11,2	5,3		7,2	4,6	2,4	0,9
Structura cristalină	c.f.c	r.	r.	α -h.c. β -c.f.c.	c.	α -c. β -tric.	c.c.	trigonală h	h
Împănădire, %	7,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

la solidificare, fapt pentru care densitatea în stare lichidă este mai mare decât în stare solidă. În opoziție cu acestea, topirea plumbului este însoțită de creșterea de volum cu 3,27%. Prin încălzire, indiul sublimează în vid la 900°C, iar taliul se volatilizează la 174°C. Metale alb-argintii cu excepția α -staniului cenușiu, taliul, plumbul și stibiul prezintă nuanțe cenușiu-albăstrui, iar bismutul, nuanțe roșietice.

În afară de aluminiu, celelalte în aer se închid la culoare, acoperindu-se cu o peliculă de oxid protector.

Singurul metal de tip p ușor este aluminiul (d 2,7), restul fiind metale grele, cele mai mari valori fiind întâlnite la taliu și plumb (11,85 respectiv 11,34).

Metale moi și foarte plastice, cu excepția galiului, germaniului, stibiului și bismutului, casante, care pot fi transformate în pulberi prin simplă mojarare. Cel mai dur dintre ele este germaniul (6,3 scara Mohs), iar cel mai maleabil este aluminiul, urmat de staniu, ambele metale putând fi trase în fire și foi subțiri. Plumbul și taliul deși se zgârie cu unghia și se lamiuează în foi subțiri, nu se pot trage în fire, deoarece au rezistență mică la tracțiune. La temperaturi cuprinse între 150–200°C și bismutul poate fi prelucrat, dar numai prin presare.

Dintre ele, aluminiul are cea mai mare conductibilitate electrică și termică (circa jumătate din a cuprului). Galiul, taliul și staniu au conductibilități mici, iar germaniul este un excelent semiconductor. Astfel de proprietăți prezintă și stibiul și bismutul.

Totodată, stibiul și bismutul au proprietăți fotoelectrice, iar bismutul este un element fluorescent în UV sub acțiunea razelor catodice și activator pentru sulfura de zinc. Indiul prezintă supraconductibilitate la 3,37K. Din punct de vedere magnetic, bismutul este substanța cea mai diamagnetică pe unitatea de volum.

La încălzire taliul este foarte volatil și colorează flacăra în coloră în verde. La fel, vaporii bismutului sînt colorați în verde sau albastru verzui. Cristalele de galiu și de bismut sînt anizotrope, iar galiul și plumbul lasă pe hîrtie o urină cenușiu-neagră.

Metalele din blocul p se remarcă prin capacitatea de a forma aliaje deosebit de valoroase cum sînt cele pe bază de aluminiu (*duraluminiurile*, *alnico*), aliajele pe bază de plumb-staniu pentru lipit moale, pentru lagăre sau cele tipografice (Pb–Sn–Sb), aliajele ușor fuzibile pe bază de bismut sau pentru fotocatozi (Bi–Cs).

10.2. Proprietăți chimice

Caracterul electrochimic situează aceste elemente, cu excepția stibiului (III) și bismutului (III), înaintea hidrogenului. Așa cum atestă potențialele redox, cel mai activ dintre ele este aluminiul, care urmăzează în seria tensiunilor în scara de hidrogen, după beriliu. Se înscriu apoi, galiul, indiul și taliul cu valori apropiate de ale fierului (III), staniului (II) și plumbului (II), în general, avînd activitate chimică redusă. Pe lîngă starea de oxidare maximă a acestor elemente, corespunzătoare cu numărul grupei din care

fac parte, ele pot funcționa și într-o stare de oxidare inferioară mai mică cu două unități, care este atribuită existenței perechii de electroni s inerti. Starea de oxidare inferioară este cu atât mai stabilă, cu cât crește valoarea lui n . Astfel, pe cînd la elementele din grupa aluminiului starea de oxidare caracteristică și cea mai stabilă este (III), taliul are cea mai mare stabilitate în starea de oxidare (I), care este dominantă în chimia lui, asemănîndu-se în multe privințe cu metalele alcaline precum și cu argintul.

La fel în grupa IVA, pe eînd derivații cei mai stabili ai germaniului și staniului se află în starea de oxidare (IV), la plumb cei mai stabili corespund stării de oxidare (II), ionul de Pb^{2+} asemănîndu-se, în unele comportări, cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase. Cu excepția taliului și a plumbului, toate metalele de tip p , în special aluminiul, sînt stabile în aer umed sau uscat, deoarece se acoperă cu o peliculă protectoare de oxizi. Taliul, deși nu se oxidează în aer uscat, în prezența umidității oxidarea sa este rapidă, fapt pentru care se păstrează sub glicerină. Plumbul, sub acțiunea aerului umed ce conține dioxid de carbon, se acoperă cu un strat de carbonat bazic: $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Aluminiul, galiul și indiul, din cauza stratului protector de oxizi, nu descompun apa la rece sau la cald. Taliul metalic, în apă sau cu umiditatea din aer, se corodează ca urmare a formării $TlOH$ cu degajare de H_2 , iar la cald descompune vaporii de apă. Prin tratarea aluminiului cu o soluție de cianură sau clorură mercurică, în urma formării unui amalgam, acesta devine mai activ și descompune apa cu degajare de hidrogen. Germaniul, staniul, plumbul, stibiul și bismutul descompun apa la temperaturi ridicate cu formare de oxizi. Bismutul este nestabil în contact cu apa trecînd în Bi_2O_3 , iar în prezența de CO_2 în carbonat bazic de bismut. Pulberea de aluminiu și foițele subțiri, încălzite la un bec de gaz, se aprind și ard cu flacără luminoasă, trecînd în oxid (Al_2O_3). Avînd mare afinitate pentru oxigen, el dislocuiește metalele din oxizii lor, pe baza unor reacții foarte exoterme (*aluminotermie*). La fel, prin încălzire indiul arde cu flacără violetă trecînd în In_2O_3 , iar taliul topit arde cu flacără verde. În oxigen se transformă în Tl_2O , iar la temperaturi mai înalte, în Tl_2O_3 . Singur galiul prin încălzire, chiar la roșu, se acoperă cu o peliculă protectoare, pierzîndu-și luciul, dar nu suferă oxidări ulterioare.

Peste $700^\circ C$, germaniul și staniul trec în dioxizi, plumbul în PbO sau Pb_3O_4 , iar peste $750^\circ C$, stibiul și bismutul se aprind și ard cu flacără, transformîndu-se în Sb_2O_3 respectiv Bi_2O_3 . Se menționează că deși bismutul compact este stabil în aer în mediu ambiant, cel piroforic arde spontan, trecînd în Bi_2O_3 galben.

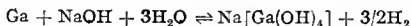
Reacțiile cu halogenii sînt foarte diferite. La temperatura obișnuită, fluorul reacționează numai cu taliul, plumbul și stibiul, rezultînd fluoruri în starea de oxidare minimă, reacția cu taliu fiind energetică. Clorul și bromul reacționează cu aluminiul, galiul, staniul și stibiul spre a forma compuși în stările de oxidare superioare, reacția pulberii de aluminiu în atmosferă de clor sau brom decurgînd cu lumină și degajare de căldură. La cald, metalele de tip p reacționează cu toți halogenii, formînd halogenurile corespunzătoare în stările de oxidare maximă, cu excepția taliului, plumbului, și bismutului, care generează halogenuri numai în stările de oxidare cele mai joase (TlX , PbX_2 , BiX_3) și a fluorurilor de galiu și indiul care nu se pot obține pe cale directă.

Cu celelalte elemente nemetalice, reacțiile metalelor de tip *p* chiar la temperaturi ridicate sînt foarte diferite. Astfel, cu carbonul, se combină numai alumiul și galiul, formînd carburi de tip M_4C_3 . De asemenea, nu se cunosc siliciuri ale metalelor *p*, dar staniul și plumbul topite pot dizolva siliciul fără a se combina. Singurul metal *p* care reacționează la cald cu azotul molecular este alumiul (AlN). Alumiul, galiul și indiul se combină cu fosforul alb, iar staniul cu fosforul roșu. Arsenul și stibiul sînt solubile în orice proporție, în staniu și bismut. Sulfur, seleniul și telurul reacționează la cald cu toate metalele de tip *p*, formînd compuși în stările de oxidare reprezentative ale lor.

Reacțiile cu acizii minerali diferă în funcție de potențialele redox ale acestor metale. Pe cînd alumiul, galiul, indiul, taliul și staniul se dizolvă în acid clorhidric diluat la rece, germaniul și stibiul nu reacționează cu acesta nici la cald. În schimb, plumbul este atacat de acidul clorhidric concentrat cu formare de $H_2[PbCl_4]$, iar bismutul numai la cald și în prezență de o xigen.

Acizii clorhidric diluat și fluorhidric nu reacționează cu plumbul, datorită formării, la suprafața acestuia, de pelicule protectoare de $PbCl_2$ respectiv PbF_2 greu solubile în hidracizii corespunzători. În acid sulfuric diluat și la rece se dizolvă numai alumiul, galiul, taliul și staniul, trecînd în sulfați. Acidul sulfuric concentrat pasivizează alumiul și plumbul la rece, dizolvînd la cald indiul, germaniul, staniul, plumbul, stibiul și bismutul cu formare de sulfați în stările de oxidare inferioare, cu excepția staniului care formează $Sn(SO_4)_2$.

Spre deosebire de acidul azotic diluat, care reacționează la rece cu aproape toate elementele de tip *p* (excepție indiul și germaniul care reacționează la cald), formînd azotații corespunzători stărilor de oxidare inferioare, acidul azotic fumans pasivizează staniul, plumbul și bismutul, transformînd germaniul și stibiul în oxizii superiori (GeO_2 , Sb_2O_5), staniul în $SnO_2 \cdot nH_2O$ și bismutul în $Bi(NO_3)_3$. Soluțiile concentrate de hidroxizi alcalini dizolvă metalele de tip *p*, cu excepția indiului, taliului și bismutului. Alumiul și galiul reacționează chiar la rece, conform reacțiilor:



iar staniul, plumbul și stibiul se transformă în: $M_2^I [Sn(OH)_6]$, $M_2^I [Pb(OH)_4]$, $M^I [Sb(OH)_4]$.

10.3. Proprietăți fiziologice

Alumiul nu are efecte toxice, putînd fi utilizat pentru confecționarea vaselor pentru uz casnic. Dintre compușii săi, hidroxidul, fosfatul și carbonatul bazic se utilizează în tratamentul ulcerului duodenal și în combaterea hiperacidității gastrice. În cantități mari, sărurile sale pot provoca iritații gastrointestinale, iar în industriile care fabrică astfel de săruri, se pot înregistra dermite de contact și astm bronșic.

Galiul nu este deloc toxic.

Indiul deși nu este toxic pentru organismul uman, nu este admisă folosirea lui și a aliajelor sale la confecționarea instalațiilor din industria alimentară sau farmaceutică. În doze mici, unii compuși ai săi stimulează creșterea părului. Compușii taliului sînt toxici, iar în doze mari produc căderea părului. Spre deosebire de SnH_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ și $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ care sînt foarte toxici pentru sistemul nervos, germaniul, staniul și compușii solubili ai acestora au toxicitate foarte redusă pentru organismul omenească și sînt toxici pentru plante.

Plumbul și majoritatea compușilor săi sînt toxici pentru organismul omenească și animale, intoxicațiile de acest gen fiind cunoscute sub denumirea de *salurnism*. La muncitorii care lucrează cu plumb și aliaje de plumb (tipografi etc.) astfel de intoxicații apar ca boală profesională. Spre deosebire de compușii *bismutului* care introduși prin injecții intravenoase în organism sînt foarte toxici, iar introduși în tubul digestiv nu sînt toxici datorită iusolubilității lor, combinațiile solubile ale stibiului sînt foarte toxice.

Poloniul este toxic pentru organismul uman și animal. Introdus în organism provoacă efecte radiochimice ca urmare a iradierilor locale.

10.4. Întrebuințări

Aluminiul și aliajele sale au o mare aplicabilitate în metalurgie și industria construcțiilor de mașini, la confecționarea de piese, motoare, mașini, avioane, vagoane cisterne, în industria chimică, alimentară, în industria electrotehnică sub formă de sîrme și cabluri, la construcția de aparate electrice, sub formă de foițe la ambalarea produselor alimentare și farmaceutice, în tehnica nucleară, ca reducător în metalotermie, în particular în aluminotermie, iar amalgamat cu mercur ca reducător în chimia organică.

Dintre combinațiile sale, cele mai utilizate sînt oxidul (refractor, abraziv), hidroxidul, alaunii (mordanți) și aluminosilicații, în special caolinurile (industria ceramică etc.).

Galiul și *indiul* și-au găsit aplicații la confecționarea aliajelor cu puncte de topire coborîte. În particular, aliajul In-Au este foarte apreciat în tehnica dentară.

Taliul se utilizează ca adaos la confecționarea aliajelor antifricțiune pentru cuzețe, iar galiul, avînd o diferență mare între punctul de topire și cel de fierbere, este un material valoros în structura termometrelor pentru temperaturi cuprinse între $600-1500^\circ\text{C}$. De asemenea, amalgamul de talii și mercur, cu puncte de solidificare scăzute (-60°C), se folosește la umplerea termometrelor. Galiul și indiul aliați cu germaniu se comportă ca semiconductori. Reține atenția arseniura de galiu, semiconductor cu proprietăți superioare siliciului și cu posibilități de utilizare imprevizibile ca supraconductor. Galiul se mai remarcă și în calitate de luminofor în tuburile fluorescente, în lămpile cu vapor de galiu (pentru componentele albastre și roșii), iar indiul se adaugă la confecționarea oglinzilor pentru reflectoare puternice. Oxidul de galiu și oxidul de talii se folosesc cu succes la fabricarea sticlelor optice cu indice de refracție mare. Unii compuși de galiu

au efect catalizator în anumite reacții organice, iar sulfatul de taliiu (I) este otravă pentru combaterea rozătoarelor.

Germaniul este un excelent tranzistor, utilizat în industria electronică.

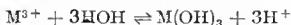
Din cauza toxicității reduse, *staniul* este foarte mult folosit sub formă de foițe (staniol), pentru ambalarea produselor alimentare și farmaceutice, la cositorirea cutiilor de conserve, a tablei, când se obține tablă albă, dar mai ales la fabricarea aliajelor cum sînt: *bronzurile* (Sn—Cu), *aliajele tipografice* (Pb—Sb—Sn), *aliajele de lipit* (Sn—Pb) etc.

Plumbul se utilizează la instalațiile sanitare și în laboratoare, sub formă de conducte de apă, de canal, la fabricarea acumulatorilor acide, a ecranelor de protecție împotriva radiațiilor penetrante, a containerelor pentru transportul substanțelor radioactive, dar mai ales, la elaborarea aliajelor antifricțiune pentru lagăre, a celor de lipit, ușor fuzibile și tipografice, la confecționarea utilajelor și ambalajelor cu care se lucrează sau în care se păstrează acid fluorhidric sau sulfuric. Oxizii săi se folosesc ca pigmenți la fabricarea sticlelor cristal și optice, a emailurilor etc.

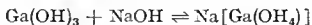
Stibiul și *bismutul* se folosesc la prepararea aliajelor de staniu, plumb și cadmiu, a aliajelor ușor fuzibile, iar aliajele Bi—Cs la confecționarea fotocatozilor cu sensibilitate mare în spectrul vizibil. Numeroși compuși ai săi cum ar fi: salicilatul bazic de bismut, iodobismutatul de chinină, sarea bazică a acidului galic (dermatol) constituie valoroase preparate farmaceutice.

10.5. Combinațiile metalelor din grupa III A

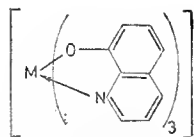
Cu excepția aluminiului, celelalte metale din grupă pot forma combinații în stările de oxidare (I, II și III). La aluminiu, galiiu și indiu, starea de oxidare cea mai stabilă și reprezentativă este (III), pe când la taliiu, (I). Combinațiile de aluminiu, galiiu și indiu (III) sînt incolore, ușor solubile în apă, când hidrolizează cu reacție acidă, separînd hidroxizii respectivi:



Pe când oxizii și hidroxizii de aluminiu și galiiu (III) sînt substanțe amfotere, capabile să se dizolve în acizi și hidroxizi alcalini spre a forma hidroxocomplecși, hidroxidul de indiu (III), ca de altfel și cei de taliiu (I) și (III) sînt baze:

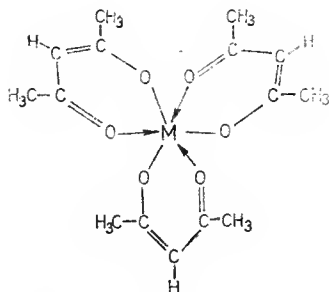


Trihalogenurile de aluminiu, galiiu și indiu, substanțe albe, se dizolvă în apă cu reacție energetică și degajare de căldură, reacția fiind însoțită de hidroliză. Cele de aluminiu, prin evaporare din soluții apoase, depun cristale de $[Al(H_2O)_6]X_3$; X = Cl, Br, I. Sulfatii de aluminiu și galiiu cristalizează cu 18 molecule de apă: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, iar cel de indiu cu 3 molecule de apă, $In_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$. Cu sulfatii alcalini formează *alauni* de tipul: $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde $M^{III} = Al, Ga, In$; $M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4$, cristale cubice (octaedre) incolore, izomorfe. Alu-



M = Al, Ga, In, Tl

a



M = Al, Ga, In

b

Fig. 10.1. Chelați ai metalelor din grupă aluminului cu:

a — oxina; b — acetilacetona.

miniul, galinul și indinul formează derivați alchilici și arilici de tipul $M(CH_3)_3$, $M(C_2H_5)_3$ și $M(C_6H_5)_3$, unde $M = Al, Ga, In$, substanțe lichide sau solide, reactive și volatile (cu excepția celor de indiu). De asemenea, formează chelați cu oxina și acetilacetona (fig. 10.1), alumiul și cu alizarina S (fig. 10.2).

Spre deosebire de celelalte metale din grupa IIIA, taliul formează cele mai stabile combinații în starea de oxidare (I). Ionul de Tl^+ se aseamănă în multe privințe cu metalele alcaline, în special cu Rb^+ , este incolor și înlocuiește metalele alcaline în alauni. De asemenea, oxidul Tl_2O , hidroxidul $TlOH$ și carbonatul Tl_2CO_3 sînt ușor solubili în apă și au caracter puternic bazic, asemănător cu cei de potasiu. Taliul (I) poate forma poliioduri (TlI_3) și polisulfuri (Tl_2S_5). Azotatul, $TlNO_3$, cloratul $TlClO_3$, percloratul $TlClO_4$ și alaunul $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sînt izomorfi cu sărurile de potasiu corespunzătoare. Halogenurile de taliu, TlX , se aseamănă cu cele de argint, fluorura TlF fiind foarte solubilă în apă, restul greu solubile. Clorura de talin $TlCl$ este fotosensibilă, ca și clorura de argint, dar insolubilă în amoniac. Combinațiile taliului (III) au stabilitate mai redusă decît cele de taliu (I), hidrolizează cu caracter acid, au proprietăți oxidante, iar în soluții așoase se reduce la taliu (I). Formează tetra- și hexahaloenotați alcalini de tipul: $M[TlX_4]$; $X = Cl, Br$; $M_3[TlX_6]$; $X = F, Cl, Br$, în particular talații de taliu: $Tl[TlCl_4]$, $Tl[TlBr_4]$ și $Tl_3[TlCl_6]$. Se cunoaște și acidul, $H[TlCl_4] \cdot 3H_2O$, sub formă de cristale incolor. Oxi-

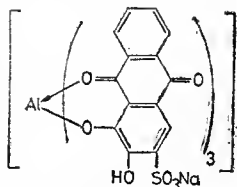


Fig. 10.2. Chelatul alumiului cu alizarina S.

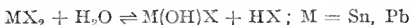
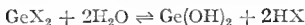
dul, Tl_2O_3 , și hidroxidul, $Tl(OH)_3$, în realitate aquaoxid, $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$, sînt substanțe cu caracter bazic. Sulfatul, $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, se prezintă sub formă de cristale incolore, care se descompun în apă. Formează derivați alchilici și arilici: $Tl(CH_3)_3$, $Tl(C_2H_5)_3$ și $Tl(C_6H_5)_3$, substanțe incolore sau galbene, hidrolizabile în apă.

10.6. Combinațiile germaniului, staniului și plumbului

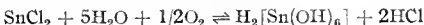
Germaniul, staniul și plumbul formează combinații în stările de oxidare (II) și (IV).

Combinații în starea de oxidare (II). Pe cînd combinațiile de germaniu (II) și staniu (II) au stabilitate redusă și caracter puternic reducător, mai ales în mediu alcalin, combinațiile de plumb (II) sînt stabile și manifestă caracter reducător numai față de oxidanții energici. Cu excepția oxizilor (SnO negru-cenușiu, PbO galben sau roșu), a sulfurilor (SnS brună, PbS neagră-cenușie), a iodurilor (SnI_2 roșie-portocalie, PbI_2 galbenă-aurie) și a $SnBr_2$ -galbenă, combinațiile lor sînt alb-incolore. Oxizii (SnO , PbO) și hidroxizii lor $Ge(OH)_2$, $Su(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ sînt amfoteri, solubili în hidroxizii alcalini, cu formare de tetrahidroxocomplecși de tip $M_2^-[M(OH)_4]$. În exces de hidroxizi alcalini și prin ședere în aer, în cazul staniului se ajunge la $M_2^-[Sn(OH)_6]$.

Spre deosebire de dihalogenurile de germaniu și staniu, solubile în apă (excepție iodura) și higroscopice, dihalogenurile de plumb sînt greu solubile în apă rece, solubile în apă fierbinte, toate avînd tendința de a hidroliza cu formare de hidroxid ($Ge(OH)_2$) sau de săruri bazice $Sn(OH)X$, $Pb(OH)X$:



În cazul compuşilor de staniu (II), dacă hidroliza are loc în prezență de oxigen, se obține acidul hexahidroxostanic:



Sulfurile de germaniu și staniu, greu solubile în apă, sînt solubile în polisulfură de amoniu, cu formare de tiosăruri: $(NH_4)_2GeS_3$ respectiv $(NH_4)_2SnS_3$. De asemenea, sulfații se deosebesc prin solubilități, $SnSO_4$ fiind solubil în apă, pe cînd $PbSO_4$ este greu solubil în apă. Ionul de Pb^{2+} se aseamănă, în multe privințe, cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase, de exemplu izomorfismul sulfaților, carbonaților și cromatilor. Staniul și plumbul formează derivați alchilici și arilici de tipul: $Sn(C_2H_5)_2$, $Sn(C_6H_5)_2$ galbeni, greu solubili în apă, care se deosebesc de $Pb(CH_3)_2$, $Pb(C_6H_5)_2$ pulberi roșii, covalente, cu stabilitate redusă, capabili să disproporționeze în aer și să se oxideze la $Pb(IV)$. Staniul (II) formează chelați cu ditiolul (1—metilmercapto—3,4—benzen) și tioanilida (fig. 10.3), iar plumbul (II) cu ditiona și benzoilacetonă (fig. 10.4).

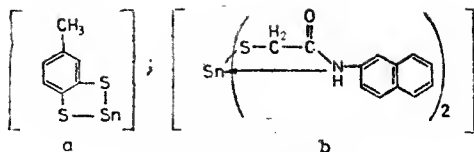


Fig. 10.3. Chelații de staniu (II) cu:
a — ditiolul; b — tioanilida.

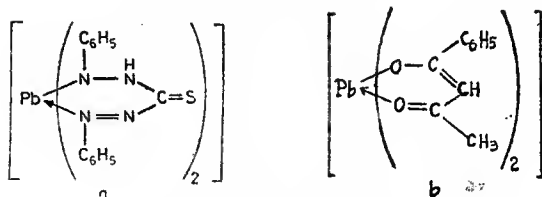
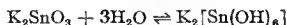
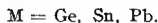
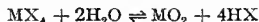


Fig. 10.4. Chelați de plumb (II) cu:
a — ditițona; b — benzoiacetona.

Combinări în starea de oxidare (IV). Spre deosebire de germaniu (IV) și staniu (IV) care formează numeroase combinații cu mare stabilitate, fără caracter oxidant, plumbul (IV) generează un număr mic de compuși cu stabilitate redusă, care în afară de dioxid nu pot exista în soluție apoasă, covalente și cu caracter oxidant. Cu apa, combinațiile lor hidrolizează, în cazul celor de plumb (IV) această tendință fiind mai accentuată. De asemenea, au mare capacitate de a forma complecși hexacoordinați. Dintre compușii lor, hidrurile (GeH_4 , SnH_4 , PbH_4) sînt gaze incolor, toxice, iar dioxizii (SnO_2 , PbO_2) au caracter amfoter. GeO_2 și SnO_2 prin topire cu hidroxizi alcalini trec în *metagermanați* sau *metastanați* anhidri de tipul M_2MO_3 , care cu apa hidrolizează, în cazul staniului trecînd la *hexahidroxostanați*. Dioxidul de plumb trece direct în *hexahidroxoplumbat*, prin tratare cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini:



Pe cînd germaniul (IV) și staniul (IV) formează compuși cu toți halogenii, la plumbul (IV) se cunosc numai fluorura PbF_4 — cristale incolor și clorura PbCl_4 — lichid uleios galben care la cald explodează. Toate aceste halogenuri hidrolizează, rezultînd dioxizi hidratați:



Printre compușii hexacoordinați se remarcă următorii acizi tari, substanțe cristaline, delievescente: $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O$ incolor și $H_2[SnBr_6] \cdot 8H_2O$ galben, cărora le corespund hexahalogenostanați anhidri sau hidratați de tipul $M_2[SnX_6]$; $X = F, Cl, Br, I$, iar $M^I =$ metale alcaline. În cazul plumbului, $H_2[Pb(OH)_6]$ este foarte instabil, în apă hidrolizînd instantaneu la PbO_2 . În schimb hexahidroxoplumbații, $M_2[Pb(OH)_6]$, se pot izola sub formă de cristale incolore (cele alcaline), care se alterează în aer și se descompun hidrolitic cu apa la PbO_2 .

În trecut se considera $GeO_2 \cdot 2H_2O$, proaspăt precipitat, a fi acidul ortogermanic H_4GeO_4 , iar $SnO_2 \cdot 2H_2O$, proaspăt precipitat, a fi acidul α -stanic (ortorombic) $\sim Sn(OH)_4$, care prin uscare ar trece în acid β -stanic (metastanic) $\sim (H_2SnO_3)_n$. Cercetări recente au stabilit că aceștia sînt dioxizi hidratați și nu pot fi considerați ca oxoacizi. În schimb, prin topirea dioxizilor cu hidroxizi alcalini, rezultă *metagermanați*, $M_2^I GeO_3$, respectiv *metastanați* anhidri, $M_2^I SnO_3$, săruri ale acizilor ipotetici, hidrolizabile. Deși la plumb nu s-au cunoscut niciodată astfel de oxoacizi, s-au preparat *meta-plumbați* de tipul $M_2^I PbO_3$, prin topirea PbO_2 cu hidroxizi alcalini, și *orto-plumbați*, $M_2^{II} PbO_3$, ai metalelor alcalino-pămîntoase, în particular sarea de plumb Pb_2PbO_4 fiind oxidul dublu, Pb_2O_4 (miniul), de culoare roșie.

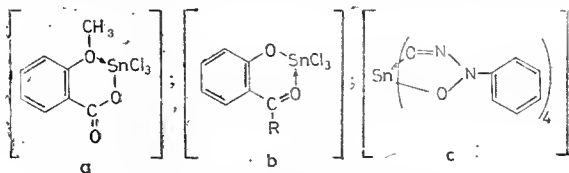


Fig. 10.5. Chelați de staniu (IV) cu :
a — acidul *o*-metoxibenzoic; b — *o*-hidroxiacetofenona; c — cupferona.

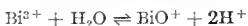
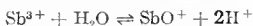
Germaniul, staniul și plumbul (IV) formează tetraderivați alchilici și arilici, cei de plumb fiind alterabili, cu legături predominant covalente și cu proprietăți autidetonante (se adaugă în benziue). Staniul (IV) formează chelați cu acidul *o*-metoxibenzoic, *o*-hidroxiacetofenona și cu cupferona (fig. 10.5).

10.7. Combinațiile stibiului și bismutului

Spre deosebire de stibiu care în combinațiile sale prezintă atît caracter metalic cît și nemetalic, bismutul are caracter metalic mai pronunțat. Caracteristic pentru sărurile lor, indiferent de starea de oxidare, este tendința accentuată de hidroliză cu formare de săruri bazice.

În starea de oxidare (III), se cunosc un număr mare de combinații stabile ale acestor elemente, în cazul stibiului caracterul metalic fiind mai accentuat decît în starea de oxidare (V). Cationii lor Sb^{3+} și Bi^{3+} nu pot exis-

ta decât în soluții puternic acide, din cauza tendinței de hidroliză, când formează săruri bazice de *stibil*, respectiv *bismutil*:



În soluții puternic bazice se află anioni de forma $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ respectiv BiOH^{2+} .

Oxidul de stibiu (III), Sb_2O_3 — cristale albe ca zăpada prezintă două structuri: o varietate cubică în care este dimer, Sb_4O_6 , cu rețea moleculară în uodurile căreia sînt dispuse molecule de tip ciclic, urotropinic, cu cei patru atomi de stibiu situați în vîrfurile unui tetraedru și o varietate ortorombică, $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$, compus macromolecular alcătuit din piramide trigonale, unite în lanțuri duble infinite. Greu solubil în apă, el prezintă caracter amfoter, solubilizîndu-se în hidroxizi alcalini, cu formare de tetrahidroxocomplecși de forma $\text{M}^+[\text{Sb}(\text{OH})_4]$.

În opoziție cu acesta, oxidul de bismut (III), Bi_2O_3 , substanță galben-bruă, cubică sau tetragonală, prezintă caracter bazic, dizolvîndu-se numai în acizi minerali.

Stibiul (III) formează un oxid hidratat, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, precipitat alb, amfoter, care a fost descris în trecut ca hidroxid, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, solubil în hidroxizi alcalini, cu formare de tetrahidroxocomplecși de tipul $\text{M}^+[\text{Sb}(\text{OH})_4]$.

În comparație cu acesta, bismutul (III) formează un hidroxid, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, pulbere albă, amorfă, cu caracter bazic, solubil în acizi, care prin deshidratare trece în oxihidroxid: $\text{BiO}(\text{OH})$.

Trihalogenurile lor, SbX_3 și BiX_3 , substanțe cristaline alb-incolor, cu excepția iodurilor colorate în roșu, sublimabile la cald, sînt higroscopice sau deliquescente, hidrolizabile cu apa, cînd trec în oxihalogenuri, SbOX , respectiv BiOX , greu solubile în apă. Trisulfura de diantimoniu, Sb_2S_3 , pulbere roșie, galbenă, neagră, se deosebește de cea de bismut (III), prin faptul că se dizolvă în sulfuri alcaline sau de amoniu, cu formare de tiosare de tipul M^+SbS_2 . Sulfura de bismut (III), Bi_2S_3 — cristale romboedrice negre solubile în acizi minerali, sublimază prin încălzire.

Azotații $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ și sulfații $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ și $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, substanțe cristaline alb-incolor, foarte higroscopice, hidrolizează cu apa formînd compuși bazici greu solubili.

Stibiul și bismutul în starea de oxidare (III) formează complecși cu $\text{NC} = 4, 5, 6$, în special din clasa acidocomplecșilor. Bismutul (III) formează chelați cu ditizona (fig. 10.6).

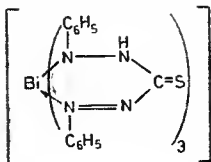
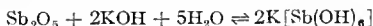


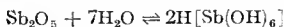
Fig. 10.6. Chelatul de bismut (III) cu ditizona.

Dintre derivații alchilici și arilici se menționează: $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — lichide incolore, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ — lichid incolor, fumegător, spontan inflamabil în aer, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — solid, incolor, stabil în aer.

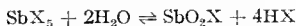
În starea de oxidare (V), pe cînd stibiul formează un mare număr de combinații stabile cu caracter predominant acid, ușor hidrolizabil în apă și cu caracter oxidant în mediu acid, bismutul generează un număr mic de compuși, în general nestabili și energic oxidanți, cu solubilitate redusă în apă. Pentaoxidii lor se deosebesc după caracterul chimic. Astfel Sb_2O_5 — pulbere galbenă, are caracter amfoter, fiind solubilă în acizi și hidroxizi alcalini, în acest din urmă caz cu formare de hexahidroxocomplecși, conform ecuației:



Deși amfoter, el posedă caracter predominant acid, în reacție cu apa formînd acid hexahidroxoantimonnic:



În opoziție cu acesta, Bi_2O_5 pulbere roșie-închisă, greu solubilă în apă, cu caracter acid, formează hidrați $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, unde $n = 1, 2, 3$. Cei mai importanți compuși ai bismutului (V) sînt bismutații alcalini, $\text{M}^+ \text{BiO}_3$, colorați de la galben la violet, oxidanți extrem de energici. Dacă stibiul (V) poate forma pentahalogenuri, SbX_5 ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$, primele două fiind lichide uleioase, toate hidrolizabile în contact cu apa:



la bismut (V), singura halogenură cunoscută este BiF_5 — cristale rombice aciculare, albe, hidrolizabile în contact cu apa.

Pentahalogenurile acestor elemente generează complecși de tipul: $\text{M}^+[\text{SbF}_7]$; $\text{M}^+[\text{SbX}_6]$, unde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{H}[\text{SbX}_6]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{K}_3[\text{BiF}_8]$; $\text{K}[\text{BiOF}_4]$.

Dintre derivații alchilici și arilici se menționează: $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ — lichid incolor, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$ etc.

11. Metalele tranziționale din blocul d

În trecut, s-a atribuit denumirea de *tranziționale* elementelor din grupele IIIB—VIII B, IB și IIB, amplasate în sistemul periodic (forma lungă a lui Werner) între grupele IIA și IIIA, deoarece se credea că ele au un caracter de tranziție între elementele din blocul s și cele din blocul p. În prezent, s-a păstrat această denumire, care este justificată numai de locul pe care îl ocupă în sistemul periodic, unde formează trei *serii* a câte 10 elemente și o a patra serie incompletă (tabelul 11.1). Structural, grupa VIII B se deosebește de celelalte grupe în care sînt cuprinse metalele tranziționale, prin faptul că este formată din trei *triade* și anume: triada fierului (Fe, Co, Ni), triada paladiului (Ru, Rh, Pd) și triada platinei (Os, Ir, Pt), ultimele două triade constituind împreună *familia platinei*. La rîndul ei, aceasta se divide în trei *diade* și anume Ru—Os; Rh—Ir și Pd—Pt, care reflectă asemănarea proprietăților pe verticală.

Denumirea metalelor tranziționale *d* provine din terminologiile latină, greacă, arabă sau germană și poate fi clasificată în:

— *Denumiri care reflectă unele proprietăți ale metalelor sau combinațiilor lor*: lantan (grec *lanthanos* = ascuns) — în legătură cu greutatea iden-

Tabelul 11.1

Configurația electronică exterioară și stările de oxidare ale metalelor tranziționale d.

3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	3d ¹ 4s ² (III)	3d ² 4s ² (II-IV)	3d ³ 4s ² (I-V)	3d ⁵ 4s ¹ (I-VI)	3d ⁵ 4s ² (I-VII)	3d ⁶ 4s ² (I-VI)	3d ⁷ 4s ² (I-IV)	3d ⁸ 4s ² (I-IV)	3d ¹⁰ 4s ¹ (I-III)	3d ¹⁰ 4s ² (II)
4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	4d ¹ 5s ² (III)	4d ² 5s ² (II-IV)	4d ⁴ 5s ¹ (I-V)	4d ⁵ 5s ¹ (I-VI)	4d ⁵ 5s ² (I-VII)	4d ⁷ 5s ¹ (I-VIII)	4d ⁸ 5s ¹ (I-IV)	4d ¹⁰ 5s ⁰ (I-IV)	4d ¹⁰ 5s ¹ (I-II)	4d ¹⁰ 5s ² (II)
5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	5d ¹ 6s ² (III)	5d ² 6s ² (II-IV)	5d ³ 6s ² (I-V)	5d ⁴ 6s ² (I-VI)	5d ⁵ 6s ² (I-VII)	5d ⁶ 6s ² (I-VIII)	5d ⁷ 6s ² (I-VI)	5d ⁹ 6s ¹ (I-VI)	5d ¹⁰ 6s ¹ (I-III)	5d ¹⁰ 6s ² (I-II)
6d	Ac	Rf	Ha	Unh	Uns	Uno	Uun			
	6d ¹ 7s ² (III)	6d ² 7s ² (II-IV)	6d ³ 7s ² (II-V)	6d ⁴ 7s ² (II-VI)	6d ⁵ 7s ² (II-VI)	6d ⁶ 7s ² (II-VI)	6d ⁷ 7s ² (II-VI)			

tificării lui; zirconiu (arab *zargun* = culoare de aur) — referire la cristalele de zircon (ZrSiO_4); crom (grec *chroma* = culoare) — datorită combinațiilor multicolore; rodiiu (grec *rhodon* = roz) — culoarea sărurilor sale; iridiu (grec *iridis* = curcubeu) — referire la sărurile sale multicolore; molibden (grec *molibdos* = plumb) — din cauza asemănării cu galena; osmiu (grec *osme* = mirositor) — datorită vaporilor de OsO_4 cu uiros de ridichi alterate; argint (latin *argentum* provenit de la grecescul *argyros* = a străluci); platina (spaniol *platina* diminutiv *plata* = argint); zine (german *zinn* = cositor) — de la asemănarea cu staniu; cadmiu (grec *kadmia* = pământ); fier (latin *ferrum*) și aur (latin *aurum*).

— *Denumiri legate de localitățile sau țările în care s-au descoperit sau studiat*: scandiu derivă de la Peninsula Scandinavia; ytriu — de la localitatea Ytterby din Suedia; hafniu — de la numele vechi al Copenhagăi (descoperit într-un laborator de aici); reniu (lat. *Rhenus* = Rin) — legat de descoperirea sa în Germania; ruteniu — descoperit de un chimist rus; cupru — de la insula Cipru, unde în antichitate se afla o mare industrie de cupru.

— *Denumiri derivate din mitologia greacă sau a țărilor nordice, în special Suedia*: titan (lat. *Titanus*) — de la numele mitologic dat fiului lui Uranus; vanadiu de la *Vanadis* — zeițe a mitologiei nordice; niobiu — de la *Niobe* fiica lui Tantal, din cauza asemănării niobiului cu tantalul; tantal (grec *Tantalos*) — în cinstea eroului grec Tantal regele Lidiei.

— *Denumiri derivate de la numele unor planete*: paladiu provine de la planeta *Pallas*, iar mercurul de la planeta *Mercur*.

— *Denumiri referitoare la greutatea de obținere*: wolfram (germ. *Wolf* = lup și *Rahm* = spumă, denumire dată de metalurgiștii germani *lupi spuma*); cobalt (germ. *Kobold* = spirit rău); nichel (germ. *Kupfernickel* = cuprul dracului); tehneci (grec. *tehnetos* = artificial); mangan — de la faptul că s-a preparat prin reducere cu mangal, deși la început s-a numit *manganesium*, apoi s-a prescurtat mangan.

Abundența elementelor tranziționale d în scoarța terestră este, în general, mică, împreună cu elementele tranziționale *f*, fiind răspândite numai în proporție de 0,52%, cu excepția fierului (5,1%) și a titanului (0,6%). Titanul, zirconiu, vanadiu, niobiu, molibden și wolframul se numără printre metalele rare greu fuzibile, iar hafniu și reniu printre metalele rare disperse, care nici nu au minerale proprii, însoțind elementele vecine în grupă. Metalele platinice, parțial aurul și argintul și în măsură mai mică mercurul și cuprul se găsesc în natură în stare nativă, pe când majoritatea metalelor tranziționale *d* sînt răspândite sub formă de minerale de sulfuri, sulfosăruri, oxizi, oxosăruri, carbonați bazici și altele.

Structură electronică. Elementele tranziționale *d* au electronul distinctiv situat într-un orbital $(n - 1)d$, astfel că structura electronică ideală a învelișurilor exterioare este de tipul $(n - 1)d^{1-10}.ns^2$, la unele metale (Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt) înregistrându-se abateri în succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor *d*. Conform concepțiilor moderne, sub denumirea de tranziționale *d*, nu pot fi acceptați decât acei atomi sau ioni ai lor în stări de oxidare uzuale, ai căror orbitali *d* sînt parțial ocupați

cu electroni. Sub acest aspect, numai elementele din grupele **IVB—VIII B**, cele din grupa **IIIB** în stare elementară, paladiul în diferite stări de oxidare precum și unii ioni ai metalelor din grupa **IB**: Cu^{2+} ($3d^9$), Ag^{2+} ($4d^9$), și Au^{3+} ($5d^8$) satisfac aceste cerințe.

Metalele din grupa **IIB**, avînd orbitalii d complet ocupați cu zece electroni, nu pot fi considerate tranzitionale, atît în stare elementară cît și în stări de oxidare caracteristice (**II**) respectiv (**I**) la mercur.

Formal, metalele din grupa **IIB**, ca de altfel și cele din grupa **IB**, pot fi tratate ca metale de tip s . Spre deosebire de metalele alcaline și alcalino-pămîntoase din perioadele 4—6, la care orbitalul ns urmează imediat după un înveliș de gaz rar, ns^2p^6 , metalele din grupele **IB** și **IIB** urmează imediat după un înveliș $(n-1)d^{10}$ complet ocupat cu electroni. În schimb, poziția lor în sistemul periodic (în seriile de cîte 10 elemente), proprietățile și asemănările în comportările chimice cu metalele tranzitionale d pledează în favoarea studierii lor împreună cu acestea.

11.1. Proprietăți fizice

Metale tipice cu proprietăți specifice, elementele tranzitionale d constituie o clasă aparte, deosebită de a metalelor de tip s sau p . Ele prezintă toate proprietățile generale ale metalelor, bine conturate, însă cu diferențe în comportarea lor generală, datorită, în primul rînd, creșterii specifice a sarcinii efective de-a lungul seriilor. Au cele mai mici volume și raze atomice (tabelul 11.2). Totodată se observă că între razele atomice, la fel și între volumele atomice ale metalelor $4d$ și $5d$ există o diferență foarte

Tabelul 11.2

Proprietățile structurale și răspîndirea metalelor tranzitionale d .

Seria 3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Masa atomică	44,956	47,90	50,941	51,996	54,938	55,847	58,933	58,71	63,54	65,38
Volumul atomic, $\text{cm}^3/\text{atom.g}$	14,5	10,64	8,3	7,3	7,4	7,1	6,7	6,6	7,1	9,2
Raza atomică, nm	0,165	0,147	0,135	0,129	0,128	0,126	0,125	0,125	0,127	0,137
Raza ionică, Mn^+, nm^*	0,083	0,064	0,040	0,052	0,046	0,082	0,082	0,078	0,100	0,083
Răspîndire, %	$6 \cdot 10^{-4}$	0,60	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,09	51	$3,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^2$
Seria 4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Masa atomică	88,905	91,22	92,906	95,94	98,90	101,07	102,905	106,4	107,868	112,41
Volumul atomic, $\text{cm}^3/\text{atom.g}$	20,4	14,0	10,8	9,4	8,6	8,3	8,3	8,9	10,3	13,0
Raza atomică, nm	0,177	0,160	0,147	0,110	0,136	0,134	0,134	0,137	0,144	0,152
Raza ionică, Mn^+, nm^*	0,106	0,087	0,069	0,062	0,056	0,065	0,068	0,065	0,113	0,103
Răspîndire, %	7,103	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$		$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Seria 5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Masa atomică	139,96	178,49	180,947	183,85	186,2	190,2	192,22	195,09	196,9665	200,59
Volumul atomic, $\text{cm}^3/\text{atom.g}$	22,4	13,7	10,9	9,5	8,8	8,43	8,54	9,10	10,2	14,0
Raza atomică, nm	0,185	0,159	0,147	0,141	0,138	0,135	0,136	0,139	0,144	0,155
Raza ionică, Mn^+, nm^*	0,122	0,084	0,068	0,068	0,077	0,067	0,066	0,065	0,137	0,112
Răspîndire, %	$6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Mn^* se referă la starea de oxidare ce corespunde cu numărul grupei

mică în comparație cu cea dintre metalele 3d și 4d, ca o consecință a contracției lantanoidelor. Ca urmare, o serie de proprietăți cum sînt energiile de rețea, potențialele de ionizare, energiile de solvatare etc. sînt foarte asemănătoare în cazul metalelor 4d și 5d. În particular, razele atomice și razele ionilor la zirconiu și hafniu fiind aproape identice, explică comportarea chimică foarte asemănătoare a celor două elemente, nemăîntîlnite la uici o altă pereche de metale tranziționale.

În general polimorfe, metalele de tip d cristalizează în rețele metalice compacte de tip: cubică-compactă, cubică-centrată intern sau hexagonal-compactă (v. tabelul 3.1).

În stare compactă (bloc, placă, fire) sînt metale alb-argintii, scandiul, ytriul și lantanul numai în tăietură proaspătă, sau cenușii ca oțelul (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), singurele metale colorate fiind cuprul — roșu-arămiu și aurul — galben-auriu, opace și cu luciu metalic conservabil în timp (Au, Ag, Ni, Cr), uneori strălucitor (Hf, Nb, Ta). Sub formă de pulberi, prezintă culoare neagră sau cenușie-închis, cu excepția cuprului și aurului care își păstrează culoarea.

Unele proprietăți cum sînt: cele mecanice (duritatea și capacitatea de prelucrare sub presiune), densitatea, fuzibilitatea, conductibilitatea termică și electrică depind în mod esențial de valeuța metalică, crescînd odată cu ea. În stare pură, majoritatea au proprietăți mecanice superioare. Dintre metalele de tip d, cele mai dure (în scara Mohs) sînt: reniul (7,4), osmiul (7,0), zirconiu (6,7), iridiul (6,5), ruteniul (6,5), vanadiul, niobiul, tantalul și rodiul avînd aceeași duritate (6,0). Cea mai mică duritate se înregistrează la cadmiu (2,0), urmat de cupru, zinc, aur (2,5), argint (2,7), titan (4,0) și platină (4,5) (tabelul 11.3).

În ce privește capacitatea de prelucrare sub presiune (plasticitate, maleabilitate, ductilitate și tenacitate), în stare pură cele mai multe

Tabelul 11.3

Principalele proprietăți fizice ale metalelor tranziționale d.

Seria 3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Duritate (scara Mohs)	Mică	4,0	6,0	5,0	5,6	4,5	5,5	5,0	2,5	2,5
Densitate, g/cm ³ la 20°C	3,1	4,50	6,3	7,1	7,4	7,9	8,7	8,9	8,96	7,1
Temperatură de topire, °C	1397	1725	1715	1920	1249	1535	1480	1455	1083	419
Temperatură de fierbere, °C	2400	3260	3450	2300	2030	2735	3100	2840	2595	907
Potențial redox standard, M ⁿ⁺ /M, V	2,08	-1,63	—	-0,74	-0,79	-0,44	-0,277	-0,25	-0,337	-0,76
Seria 4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Duritate (scara Mohs)	Mică	6,7	6,0	5,5	—	6,5	6,0	4,8	2,7	2,0
Densitate, g/cm ³ la 20°C	4,34	6,53	8,4	10,4	11,5	12,2	12,4	12,0	10,0	8,6
Temperatură de topire, °C	1497	1860	2420	2620	2127	2500	1966	1552	960,8	321
Temperatură de fierbere, °C	2500	4750	4930	3700	2300	4900	4500	3980	2210	768
Potențial redox standard, M ⁿ⁺ /M, V	-2,37	-1,56	-1,1	-0,2	0,60	0,45	0,6	0,987	0,79	-0,43
Seria 5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Duritate (scara Mohs)	Mică	—	6,0	4,5	7,4	7,0	6,5	4,5	2,5	1,5 (182°C)
Densitate, g/cm ³ la 20°C	6,2	13,07	16,6	19,3	20,5	22,6	22,5	21,5	19,3	13,6
Temperatură de topire, °C	887	2230	3010	3410	3150	3000	2454	2454	1063	-38,84
Temperatură de fierbere, °C	1800	5280	5425	5930	5500	5500	5300	4530	2970	357
Potențial redox standard, M ⁿ⁺ /M, V	-2,52	-1,70	-0,7	+0,11	+0,34	+0,85	+1,15	+1,20	+1,68	+0,854

metale tranziționale d au proprietăți superioare. În funcție de plasticitate ele se orînduiesc după cum urmează:

$$\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Nb} > \text{Ta} > \text{Hf} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$$

Ruteniul, osmiul, iridiul și zincul tehnic, reniul la cald nu pot fi prelucrate sub presiune fiind casante. Foarte bună maleabilitate, respectiv capacitate de a fi prelucrate în foi subțiri prin laminare, au următoarele metale d în ordinea descrescîndă:

$$\begin{aligned} \text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Ta} > \text{La} > \text{Ti} > \text{Zr} > \text{Hf} > \text{Nb} > \\ > \text{Ta} > \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Pd} \end{aligned}$$

Zincul se laminează numai între $100-150^{\circ}\text{C}$, iar rodiul între $800-900^{\circ}\text{C}$. Cele mai subțiri foițe se obțin din: aur ($0,08\mu$), argint ($0,1\mu$), platină ($2,5\mu$), cupru ($2,6\mu$), nichel (20μ) și tantal (40μ).

Ductilități remarcabile, care le permit a fi trase în fire prin trefilare, au următoarele metale d în ordinea descrescîndă:

$$\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Ta} > \text{Mo} > \text{Zr} > \text{Nb} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{La}$$

Practic, dintr-un gram de aur și argint se pot trage fire în lungime de 2000 m, respectiv 1800 m.

În funcție de rezistența mecanică (tenacitate) care se referă la rezistența la rupere a unui fir de o anumită secțiune, metalele d , în ordinea descrescîndă, formează următoarea serie:

$$\begin{aligned} \text{W} > \text{Mo} > \text{Ta} > \text{Zr} > \text{Nb} > \text{Ti} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag} > \\ > \text{Au} \end{aligned}$$

Printre metalele d cu remarcabile proprietăți mecanice se distinge molibdenul, care pe lângă faptul că este plastic, malleabil și ductil, are rezistență mecanică excelentă, chiar la variații de temperaturi, superioare tuturor metalelor. Wolframul, deși se prelucrează mai greu ca molibdenul, este cel mai rezistent metal cunoscut și își păstrează această proprietate la temperaturi înalte. După el urmează vanadiul, foarte plastic și rezistent, la fel tantalul și niobiul, putînd fi trase în fire și foi la rece, hafniul, zirconiu și titanul, acesta din urmă prezentînd rezistență mecanică de la temperaturi joase (-180°C) pînă la 500°C .

După densități numai scandiul, ytriul și titanul pot fi considerate metale ușoare ($d < 5$), restul fiind metale grele. Cel mai greu este osmiul (22,6), urmat de iridiu (22,5), platină (21,5), reniu (20,5), aur (19,3) ș.a.

Cele mai greu fuzibile (în $^{\circ}\text{C}$) sînt: wolframul (3410), reniul (3150), tantalul (3010), osmiul (3000) ș.a., mercurul fiind singurul metal care în condiții ambiante se află în stare lichidă (p.t. $-38,84^{\circ}\text{C}$).

Aproximativ în aceeași ordine variază și temperaturile de fierbere ($^{\circ}\text{C}$): wolframul (5930), reniul (5500), osmiul (5500, etc., metalele cu cele mai joase temperaturi de fierbere fiind: mercurul (357), cadmiul (768), zincul (907) etc. Prin încălzire în vid, zincul, cadmiul și mercurul distilă, această proprietate fiind utilizată la rafinarea lor. Mercurul este volatil chiar și la temperatura obișnuită.

Conductibilități termice remarcabile (în scara $Ag = 1$), prezintă: Ag (1,0), Cu (0,94), Au (0,75), Ti (0,79) ș.a. cele mai mici valori înregistrându-se la mangan (0,011) și mercur (0,02).

După mărimea conductibilităților electrice exprimate în scara $Hg = 1$, metalele tranziționale d se situează în ordinea: Ag (63,9), Cu (55,6), Au (33,5), Rh (20,0) ș.a., cele mai mici valori fiind întâlnite la Hg (1,0), Ti (2,1), Zr (2,3), Re (3,0), Hf (3,1) și V (4,5).

Unele metale d prezintă fenomenul de supraconductibilitate: zincul (0,79 K), hafniul (0,3 K), tantalul (4,2 K), niobiul avind cea mai mare valoare dintre toate metalele (9,22). Titanul și zirconiuul au rezistență electrică specifică mare, în cazul zirconiuului compact, aceasta fiind asemănătoare cu a aliajelor constantan și manganu. Hafniul, tantalul, wolframul și reniuul se remarcă prin capacitate mare de emisie electronică, iar reniuul, unii oxizi, unele sulfuri, telururi și azoturi ale metalelor d prezintă excelente proprietăți semiconductoare.

Cu excepția elementelor din grupele IB , IIB , a zirconiuului și hafniului, metalele de tip d sînt paramagnetice, în particular fierul, cobaltul și nichelul fiind feromagnetice în modificațiile α sub $800^\circ C$ și paramagnetice în celelalte modificații la temperaturi înalte. La anumite temperaturi caracteristice (punct Curie) și unele combinații de mangan ($MnAs$, $MnBi$, Mn_4N , $MnSb$, MnB), de crom ($CrTe$, $CrBr_3$, CrO_2) sau de fier (MFe_2O_4 ; $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) și altele, de asemenea, devin feromagnetice. La o anumită temperatură caracteristică (punctul Néel), manganul (100 K), cromul (308 K), precum și unele combinații de fier (FeF_2 , $FeCl_2$, FeO , $FeCO_3$), de mangan (MnO , MnS , $MnTe$, MnF_2) și de crom ($CrSb$, Cr_2O_3) prezintă antiferomagnetism. Prezența electronilor necuplați în orbitalii d , pe lângă paramagnetism, le atribuie și alte proprietăți, cum ar fi culoarea foarte variată a ionilor lor, cu excepția celor cu configurație electronică d^0 și d^{10} care sînt incolori.

Vaporii de mercur, sub acțiunea descărcărilor electrice, produc lumină bogată în radiații ultraviolete, fenomen cu aplicații în lămpile de cuarț.

Caracteristic pentru metalele tranziționale d este și marea lor capacitate de a forma aliaje, cu cele mai variate și subtile proprietăți fizico-chimice (v. capacitatea metalelor de a forma aliaje).

11.2. Proprietăți chimice

Metalele tranziționale d se remarcă prin tendința de a forma compuși într-o gamă largă de stări de oxidare, care diferă între ele printr-o unitate, de regulă stările de oxidare maxime corespunzînd cu numărul grupei din care fac parte (v. tabelul 11.1). De exemplu, la crom se cunosc toate stările de oxidare eprinse între (0) și (VI), iar la mangan între (0) și (VII).

Majoritatea au potențiale redox negative (tabelul 11.4), multe dintre ele putînd funcționa ca reducători energici. Metalele nobile (elementele platinice, aurul și argintul), metalele seminobile (cuprul și mercurul) precum și wolframul, tehnetiul și reniuul au valori pozitive, fiind puțin reactive. În stare pulverulentă, metalele d sînt piroforice și prezintă acți-

Valorile potențialelor de oxidare standard ale metalelor tranzitionale *d*, în volți.

	II B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			IX B	IB
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d		Ti ³⁺	V ³⁺ V ⁵⁺	Cr ²⁺ Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Co ³⁺		Cu ⁺	
	2,08	1,63	0,87	0,74	1,05	0,44	0,23	0,25	-0,34	0,76
4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	2,37	1,56	1,1	0,2	-0,24	-0,4	-0,8	-0,99	-0,80	0,40
5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	2,52	1,70	0,81	-0,11	-0,25	-0,85	-1,15	-1,2	-1,42	-0,85

vităte chimică sporită. De exemplu, pulberea de titan se oxidează repede în aer, la fel cea de fier, chiar la temperatura ambiantă. Cromul, care în stare compactă arde între 1800–2000°C, în stare de pulbere se aprinde la numai 300°C.

Metalele din grupa scandiului, în stare metalică, sînt foarte reactive, fiind întrecute numai de metalele de tip s, caracterul electropozitiv crescînd de la scandiu la lantan, care, spre a nu se oxida în aer, se păstrează sub benzen. De altfel, potențialele de oxidare mari (circa 2V) situează lantanul și ytriul între sodiu și aluminiu, iar scandiul după magneziu. Spre deosebire de scandiu și ytriu, metale stabile în aer, lantanul se oxidează ușor. În aer umed, toate reacționează încet, transformîndu-se în hidroxizii respectivi, iar la cald scandiul descompune apa.

Activitatea chimică a titanului, zirconului și hafniului poate fi considerată redusă, caracterul metalic accentuîndu-se de la titan la hafniu. Compacte, sînt stabile în aer, în urma acoperirii cu pelicule protectoare și aderente de dioxizi, prelucrabile la cald fără dificultăți. Pulberile de titan și zirconiu, încălzite în aer, se aprind și ard întocmai ca magneziul.

Elementele din grupa vanadiului se caracterizează prin activitate chimică redusă, niobiul și tantalul, care, se aseamănă foarte mult între ele, deosebindu-se mult de vanadiu, excelînd printr-o mare stabilitate față de agenții chimici, comparabilă cu a metalelor nobile. Se remarcă extraordinara rezistență la coroziune a tantalului, asemănătoare cu a platinei. În aer umed sau uscat nu se oxidează la temperatura obișnuită. Pulberile de niobiu și tantal încălzite la 1200°C descompun violent apa cu degajare de hidrogen.

Cromul, molibdenul și wolframul, în condiții obișnuite, sînt stabile în aer, apă și față de numeroșii agenți chimici. La temperaturi ridicate descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen și formare de dioxizi. Încălzite în aer sau oxigen între 500–900°C, cromul arde transformîndu-se în Cr₂O₃, iar molibdenul și wolframul se oxidează repede la trioxizii respectivi (MoO₃, WO₃).

În grupa VII B, activitatea chimică scade de la mangan, cel mai activ, la reniu, chimia tehnețului asemănîndu-se mai mult cu a reniului decît cu a manganului. La temperatura obișnuită, în stare compactă, aceste metale sînt stabile în aer, reniul pînă la 1000°C, foarte active în stare pulverulentă. În timp, își pierd luciul metalic, mai ales tehnețul, prin acoperire cu o peliculă superficială de oxizi. În aer umed, tehnețul

se transformă în oxizi pe cînd reniul se transformă în acid perrenic, HReO_4 . Încălzit puternic în aer, magnanul se aprinde și arde, dînd un amestec de oxizi, pe cînd tehnețiul și reniul trec în heptaoxizii corespunzători (Tc_2O_7 , Re_2O_7), reniul fiind mai rezistent față de oxigen decît molibdenul și wolframul. Manganul pur reacționează lent cu apa la rece, rapid la cald cu formare de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ și degajare de hidrogen, pe cînd reniul nu descompune apa la temperatura obișnuită.

Dintre elementele din triada fierului, pe cînd cobaltul și nichelul sînt stabile în aer uscat sau umed, în apă sau acizi diluați, fierul se oxidează în aer umed trecînd în oxihidroxid $\text{FeO}(\text{OH})$, cunoscut sub numele de *rugină*. Încălzite în aer, între $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, sau oxigen, se transformă în oxizi, iar la cald descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen.

Metalele platiuice denumite și *metale nobile*, fiind situate după hidrogen în seria tensiunilor, au activitate chimică redusă, fiind foarte stabile față de agenții chimici. Dintre ele, numai pulberea de osmiu metalic se oxidează lent în aer la OsO_4 , răspîndind miros de ridichi alterate. Ruteniul metalic încălzit la 600°C , în aer sau oxigen, se acoperă la suprafață cu o peliculă de RuO_2 (albastră-neagră), la peste 1000°C se aprinde și arde la RuO_4 . În schimb pulberea de osmiu încălzită la $212\text{--}500^\circ\text{C}$, în aer sau oxigen, trece repede la OsO_4 . Rodiul se oxidează în aer abia peste 1000°C trecînd în Rh_2O_3 și RhO_2 iar iridiul la 700°C trece în IrO_2 . La încălzire puternică (la roșu), paladiul trece în PdO (negru), iar platina manifestă cea mai mică afinitate față de oxigen, fiind stabilă în aer în mediul ambiant. Încălzită în oxigen, la $350\text{--}450^\circ\text{C}$ ea se transformă în PtO_2 sau PtO .

La elementele din grupa cuprului, potențialele redox pozitive sînt o măsură a reactivității chimice reduse, ce scade de la cupru la aur. Spre deosebire de argint și aur care rezistă la oxidare la temperaturi ridicate, fără a-și pierde luciul, cuprul la cald se transformă în CuO negru, iar peste 900°C în Cu_2O roșu. În aer umed bogat în dioxid de carbon, produsul de alterare este un carbonat bazic de culoare verde.

Potențialele de electrod standard negative ale zincului și cadmiului atestă o reactivitate diferită de a mercurului, al cărui potențial este pozitiv, cu caracter de metal seminobil. Comparativ cu metalele alcaliino-pămîntoase, reactivitatea lor este mai scăzută, deși au o afinitate mai mare față de oxigen. În aer suprafața lor rămîne multă vreme strălucitoare, dar se acoperă în timp, mai ales în contact cu aerul umed, cu o peliculă aderentă, subțire, de oxizi care le protejează devenind mate. Încălzite puternic în aer, se aprind și ard, în mod caracteristic: zincul cu o flacără verde-albăstruie strălucitoare, cadmiul cu flacără galbenă-roșietică și fum brun, trecînd în oxizii respectivi (ZnO , CdO). Mercurul prin încălzire la 350°C trece în oxid roșu, care la 500°C disociază în elementele componente. Zincul și cadmiul nu descompun apa la temperatura obișnuită sau la fierbere, deoarece se acoperă la suprafață cu un strat protector de hidroxizi $\text{M}(\text{OH})_2$. Ele descompun vaporii de apă la temperaturi apropiate de punctele de topire, cu formare de oxizi MO și degajare de hidrogen.

La cald, majoritatea metalelor tranziționale reacționează cu nemetale, formînd compuși corespunzători, între care predomină cei interstițiali (cu excepția nemetalelor din grupa VIA). Astfel, elementele din grupa scandiului, în vid, adsorb hidrogenul chiar la temperatura camerei, formînd

hidruri nestoechiometrice, cum este $\text{LaH}_{2,3}$. La temperaturi ridicate se combină cu borul, carbonul, siliciul, azotul, oxigenul, sulful și halogenii, rezultând compuși de tipul MB_6 , M_3C , MC_2 , MSi_2 , MN , M_2O_3 , M_2S_3 , MX_3 .

Titanul, zirconiu și hafniu, la temperaturi ridicate, reacționează direct cu hidrogenul, borul, carbonul, siliciul, azotul, oxigenul, sulful și halogenii. În reacția cu hidrogenul se formează hidruri interstițiale ($\text{TiH}_{1,7}$, $\text{ZrH}_{1,9}$) ce pot fi considerate soluții solide de hidrogen în metal sau hidruri intermediare între cele ionice și interstițiale (TiH , ZrH , ZrH_2). Borurile (TiB , ZrB , HfB , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2), carburile (TiC , ZrC , HfC), siliciurile (TiSi_2 , ZrSi_2) și nitrurile (TiN , ZrN , HfN) sînt combinații interstițiale refractare (p.t. 2995–3062°C), foarte dure (8–9 scara Mohs) asemănătoare cu durezza diamantului și anticorozive. Dioxidii, substanțe albe, dintre care numai TiO_2 cristalizează în rețele tetragonale (tip rutil), restul în rețele cubice (tip fluorină), sînt substanțe refractare (p.t. 1855–2790°C), caracterul lor amfoter scăzînd de la TiO_2 la HfO_2 . În reacțiile cu halogenii se obțin în mod constant tetrahalogenuri MX_4 .

Elementele din grupa vanadiului reacționează la cald cu hidrogenul, borul, carbonul, siliciul și azotul, formînd compuși interstițiali caracterizați prin durițăți mari, apropiate de ale diamantului (VB_2 , TaC , VN , NbN , TaN), cu puncte de topire înalte (NbB_2 , $\text{Ta}_2\text{B} \sim 3000^\circ\text{C}$, NbC , $\text{TaC} \sim 3900^\circ\text{C}$ și $\text{TaN} \sim 3440^\circ\text{C}$) și cu proprietăți anticorozive (NbB_2 , VC , NbC , TaC , VSi_2 , NbSi_2). Cu hidrogenul formează compuși interstițiali care, de fapt, sînt soluții solide de hidrogen în metal ($\text{VH}_{0,6}$, NbH , $\text{TaH}_{0,8}$). De asemenea, prin încălzire puternică reacționează cu oxigenul, sulful și halogenii, formînd compuși de tipul M_2O_5 , V_2S_3 , Nb_2S_3 , TaS_2 , MX_5 , cu excepția vanadiului care, cu halogenii, trece în VF_5 , VCl_4 , VBr_3 și VI_3 .

Cromul și omologii săi reacționează cu unele elemente nemetalice, formînd compuși interstițiali cum sînt cei cu hidrogenul (CrH , CrH_2 , CrH_3), borurile de tipul MB , MB_2 și M_2B , cu proprietăți refractare și durițăți mari apropiate de diamant, siliciuri de tipul MSi , MSi_2 , MSi_3 și M_3Si_2 , greu fuzibile și anticorozive, azoturi de tipul MN și M_2N , refractare și foarte dure. Numai wolframul nu reacționează direct cu azotul la cald. Producții de reacție cu halogenii la cald sînt foarte diferiți: CrF_4 , CrX_3 , ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), MoCl_3 în amestec cu MoCl_4 și MoCl_5 , MoBr_3 și MoBr_4 , WCl_6 și WBr_6 . La fel, în cazul reacției cu sulful se obțin compuși în stări de oxidare diferite: Cr_2S_3 , $\text{MoS}_2 + \text{MoS}_3$, $\text{WS}_2 + \text{WS}_3$.

Manganul și reniu se combină la cald cu borul, siliciul, fosforul, sulful, rezultînd boruri de tip MB , MB_2 , M_3B , siliciuri de tipul MSi , MSi_2 , M_3Si , fosfuri MP , MP_2 . În reacția cu sulful, manganul trece într-un amestec de sulfuri ($\text{MnS} + \text{MnS}_2$), iar reniu în ReS_2 . Spre deosebire de wolfram, reniu nu reacționează direct cu carbonul și nu formează carburi nici cu CO sau CH_4 . De asemenea, nu reacționează nici cu azotul și amoniacul. Se combină direct cu halogenii, cu excepția iodului. Acțiunea halogenilor este, de asemenea, diferită: pe cînd manganul formează dihalogenuri, MnX_2 , tehneciul trece în tetrahalogenuri, TcX_4 , iar reniu, în funcție de halogen, formează: ReF_6 , $\text{ReCl}_6 + \text{ReCl}_5 + \text{Re}_3\text{Cl}_9$ și Re_3Br_9 .

Metalele din triada fierului nu se combină direct cu azotul, dar în atmosferă de amoniac gazos, la temperaturi ridicate, se transformă în azoturi de tip M_3N , M_2N , MN , M_3N_2 . La cald reacționează cu carbonul, siliciul, fosforul și sulful, rezultînd carburi (M_3C), siliciuri (MSi , MSi_2 ,

M_2Si), fosfuri (M_2P , MP_2), sulfuri (MS). În reacție cu halogenii, pe cînd cobaltul și nichelul se transformă în dihalogenuri (cu excepția cobaltului care cu fluorul dă CcF_3), fierul trece în trihalogenuri, FeX_3 .

Metalele platinice deși au afinitate redusă pentru hidrogen, mai ales în stare pulverulentă absorb cantități importante de hidrogen chiar la temperatura camerei, sau în mediu apos, cînd se găsesc sub formă de catod în procesele de electroliză. Dintre ele, rodiul și iridiul absorb cel mai puțin hidrogenul, iar paladiul absoarbe cel mai bine, respectiv 2800 volume de hidrogen la un volum de paladiu, la temperatura camerei. Afinitatea față de oxigen scade în perioadă, iar cea față de sulf crește. La temperaturi ridicate se combină cu halogenii, mai ales cu fluorul și clorul, majoritatea metalelor platinice formînd halogenuri în stările de oxidare (II—IV), ruteniul și osmiul fiind sigurele elemente din familie la care se cunosc pentahalogenuri (RuF_5 , OsF_5). În cazul ruteniului, osmiului, iridiului și platinei s-au sintetizat hexafluoruri de tipul MF_6 , osmiul fiind singurul metal căruia îi corespunde o octahalogenură, OsF_8 .

Metalele din grupa cuprului, la cald, reacționează cu halogenii, formînd halogenuri corespunzătoare stărilor de oxidare cele mai stabile: CuX_2 (cu excepția iodurii), AgX , AuF_3 și Au_2X_6 ($X = Cl, Br, I$). Nu se combină direct cu hidrogenul, carbonul și azotul, dar reacționează cu sulful, seleniul și telurul, argintul remarcîndu-se prin afinitatea mare pentru sulf (*reacția heparului*).

Zincul, cadmiul și mercurul se combină direct cu sulful, seleniul și telurul, dar nu se combină direct cu hidrogenul, borul, carbonul, siliciul și azotul. De asemenea, se combină cu halogenii, rezultînd compuși de tipul MX_2 , cu excepția mercurului care formează mai întîi halogenuri de tipul Hg_2X_2 și apoi HgX_2 .

Spre deosebire de aluminiu, metalele din grupa scandiului nu se dizolvă în hidroxizi alcalini, dar sînt ușor solubile în acizi minerali diluați la rece, cu degajare de hidrogen și formare de săruri incolore: MCl_3 , $M(NO_3)_3$, $M_2(SO_4)_3$ etc.

Metalele din grupa titanului sînt foarte rezistente la coroziune, mai ales față de apă și acizi minerali, chiar concentrați. De fapt, titanul în HNO_3 concentrat devine pasiv. Zirconiuul se remarcă prin rezistența la coroziune, ocupînd locul al II-lea după tantal. De asemenea, titanul rezistă la coroziunea apei de mare pînă la $100^\circ C$, în general rezistența la coroziune fiind o proprietate caracteristică lui și are importanță tehnologică. Dintre acizi, reacționează numai cu cei care pot da naștere la combinații complexe cum este acidul fluorhidric (chiar diluat). Apa regală dizolvă aceste metale, produși de reacție fiind constituiți din tetracloruri. Pulberile de titanu și zirconiu topite cu hidroxizi alcalini formează *titanati* M_4TiO_4 , respectiv *zirconati* M_4ZrO_4 , iar pulberea de hafniu în amestec cu KHF_2 topit trece în $K_2[HfF_6]$.

Niobiul și tantalul nu sînt atacate de nici un acid mineral diluat sau concentrat și nici de apa regală, cu excepția acidului fluorhidric, care le dizolvă la rece. În cazul niobiului se utilizează HF în amestec cu HNO_3 . Vanadiul, element în general rezistent la acizi și baze, se dizolvă ușor la rece în $HClO_4$ și HNO_3 , precum și în HF și apă regală. Totodată metalele din grupa VB reacționează cu topiturile de hidroxizi sau carbonați

alcalini, transformându-se în *vanadați* $M_2^+VO_4$, *niobați* $M_2^+NbO_4$ sau *tantalăți* $M_2^+TaO_4$ cu degajare de hidrogen.

Cromul cu potențial de oxidare 0,74 V se dizolvă în acizi minerali cu degajare de hidrogen și devine pasiv în HNO_3 concentrat, apă regală, clor, brom și prin oxidare anodică. Molibdenul și wolframul se dizolvă la cald în HNO_3 concentrat, apă regală, amestec de $HF + HNO_3$ și topituri alcaline oxidante. Spre deosebire de wolfram, molibdenul se mai dizolvă în HCl și H_2SO_4 concentrați și devine pasiv în $HNO_3 \sim 10n$ sau prin oxidare anodică. Totodată, molibdenul manifestă rezistență față de o serie de metale topite pînă la $800^\circ C$ (Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Pb, Bi, Sn, Hg) și $Ge \sim 300^\circ C$.

Manganul avînd potențialul redox $-1,18$, mai mare decît al zincului ($-0,76$), se dizolvă ușor în acizi minerali diluați, formînd săruri de mangan (II) cu degajare de hidrogen. Tehnețiul este atacat numai de HNO_3 , apă regală și amestec de $H_2SO_4 + HNO_3$ concentrați și, spre deosebire de reniu, nu se dizolvă în apă oxigenată. Reniul se dizolvă în acizi oxidanți: HNO_3 diluat și concentrat, H_2SO_4 concentrat la cald, $HClO_4$ concentrat, apă de clor, apă de brom și H_2O_2 , trecînd în $HRcO_4$. Pe cînd manganul nu reacționează cu soluțiile concentrate de hidroxizi alcalini, reniul reacționează lent în prezența aerului. Manganul se transformă în K_2MnO_4 prin topire cu KOH , iar prin topire cu $KClO_3$ trece în $KMnO_4$.

Situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor, fierul și cobaltul se dizolvă în acizi minerali, cu degajare de hidrogen la temperatura obișnuită, pe cînd nichelul la cald. În acid azotic concentrat fierul, cobaltul și nichelul se pasivizează ușor în acid azotic concentrat, fierul chiar și în H_2SO_4 și H_2CrO_4 concentrați. Pulberile de cobalt și nichelul reacționează cu topiturile hidroxizilor alcalini la temperaturi în jur de $600^\circ C$, fierul fiind atacat și de soluțiile concentrate ale acestora, spre deosebire de cobalt care nu este atacat de soluțiile de $NaOH$, KOH , dar este atacat de soluțiile de NH_4OH .

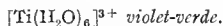
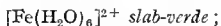
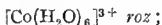
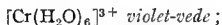
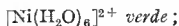
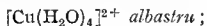
Dintre metalele platinice, ruteniul, osmiul și iridiul sînt cele mai rezistente, nefiînd atacate de nici un acid sau de apă regală, iar paladiul este singurul din familie care se dizolvă în HNO_3 sau H_2SO_4 .

Nici unul din elementele grupei IB nu se dizolvă în acizi diluați: cuprul și argintul se dizolvă în acizi oxidanți concentrați (HNO_3 , H_2SO_4), iar aurul numai în apă regală sau în apă de clor, trecînd în $H[AuCl_4]$. În anumite condiții, cuprul și argintul se pot dizolva puțin, chiar în acid clorhidric concentrat, cu degajare de hidrogen, în urma formării ionilor complecși $[CuCl_2]^-$ și $[AgCl_2]^-$. Un mare interes îl prezintă reacția de dizolvare a celor trei metale în soluții de cianuri alcaline, cu formare de complecși $Na[M(CN)_2]$, unde $M = Cu, Ag, Au$.

Zincul și cadmiul se dizolvă lent în acizi minerali diluați, cu degajare de hidrogen, cadmiul dizolvîndu-se foarte ușor în acid azotic, iar mercurul în HCl gazos, H_2SO_4 concentrat și HNO_3 diluat sau concentrat, cu formare de săruri de $Hg(II)$. Spre deosebire de cadmiu, zincul se dizolvă în hidroxizi alcalini cu degajare de hidrogen.

Culoarea compuşilor lor depinde și de natura moleculelor și a ionilor înconjurători, respectiv a solventului. De exemplu, sarea de $CoCl_2$ anhidră, de culoare albastră-deschis, hidratată, devine roșie, iar $CuCl_2$ anhidră, de culoare brun-închisă, în soluție apoasă devine albastră. Schimba-

rea de culoare se datorește hidratării ionilor metalici, când rezultă aquacationi colorați. De exemplu :



Ionii cu capacitate mare de complexare în soluții apoase stabilesc echilibre între mai multe specii de aquacationi, fenomen denumit *izomerie de hidratare*.

Elementele tranziționale *d* au o remarcabilă capacitate de a forma combinații complexe mono- sau polinucleare, omogene sau mixte, cu liganzi anorganici sau organici, printre care un loc de frunte îl ocupă complexii de crom(III), cobalt(III) și platină (IV). În afară de complexii clasici de tip Werner—Miolati, ele generează chelați metalici, metalcarbonili, complexi metalorganici, izo- și heteropolianioni, aducți, criptați etc. În numeroase cazuri, combinațiile complexe stabilizează stări de oxidare puțin obișnuite ale metalelor *d*. De exemplu, compusul $[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{X}_2]\text{X}_2$, unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, stabilizează fierul (IV), $\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$ stabilizează cobaltul(IV), iar $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, nichelul (IV). La unele elemente tranziționale *d*, capacitatea de a forma complexi este atât de mare, încât halogenurile simple sau se obțin cu greutate, cum este cazul celor de aur(III) și platină (IV), sau nu se obțin decât halogenocomplecși, cum este cazul paladiului(IV), care, deși nu formează tetrahalogenuri, generează halogenocomplecși de tipul $\text{M}_2^+[\text{PdX}_6]$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; ori în cazul manganului(V), care în loc de pentahalogenuri formează $\text{M}^+[\text{MnF}_6]$.

Manganul prezintă fenomenul de triboluminescență, atribuit unui proces de oxidare (*triboluminescență* = emisie slabă de lumină pe care o prezintă anumite substanțe cristaline (zahărul), atunci când sînt zgriate sau sfărîmate).

11.3. Proprietăți fiziologice

Diutre metalele tranziționale, fierul, cobaltul, nichelul, cuprul, zincul, cromul, moliбdenul, manganul și vanadiul fac parte din grupa oligoelementelor, respectiv a microelementelor care sînt esențiale în sistemele biologice. Practica a confirmat faptul că, în organismele vii, multe maladii și tulburări metabolice se datoresc tocmai unei lipse sau exces al unor compuși ai oligoelementelor.

Fierul joacă un rol important în organismul animal și uman, fiind indispensabil vieții, mai ales în calitate de constituent al hemoglobinei, fiind implicat în transportul oxigenului în țesuturi și în mecanismele oxidative celulare.

Cobaltul, de asemenea, are rol în creșterea organismului uman și animal, avînd o acțiune apreciabilă asupra hematopoezei. El este toxic numai în cantități mari.

Nichelul, destul de răspândit în sol, plante, în țesuturile și lichidele organismelor animale, în general, nu este toxic, deși este implicat în cancerul pulmonar produs de fumul de tutun.

Cuprul este un component a numeroase enzime, fiind element esențial al plantelor și animalelor, cu rol important în hematopoeză, sinteza porfirinei și în numeroase procese metabolice. Combinațiile sale sînt foarte toxice (2—3 g putînd provoca moartea). Totuși el se utilizează în terapeutică, avînd rol important în cataliza oxidărilor intercelulare. Se utilizează ca microelement în agricultură și la protejarea plantelor, fiind anticriptogamic.

Zincul este un element necesar plantelor, animalelor și organismului uman, care poate absorbi 200 mg Zn pe zi, perioade lungi, fără efecte toxice aparente. Intoxicația poate surveni prin ingerarea sărurilor sale sau inhalarea pulberii. În agricultură se utilizează în îngrășămintele cu microelemente.

Cromul este un oligoelement care prezintă interes fiziologic pentru plante, animale și om, fiind larg răspândit în țesuturi. Deși organismul uman are nevoie de o anumită cantitate de crom alimentar, sărurile sale în stările de oxidare(III) și (VI) sînt toxice. Cromatii și dicromatii provoacă o toxicitate superioară, care conduce la cancer pulmonar, efecte alergice ale pielii (dermatoze, ulcerose), laringite, tulburări gastrice etc.

Molibdenul este component al enzimelor flavoproteice și catalizează numeroase reacții ale celulelor vii. Are rol important în fixarea biologică a azotului și prezintă antagonism cu cuprul. Compușii lui au rol important în procesul de nutriție al plantelor. Consumul ridicat de compuși de molibden duce la o întîrziere în creștere și o pierdere corporală la animale, în general, intoxicațiile cu molibden fiind dependente de raportul lui cu cuprul și de prezența sulfatilor.

Manganul este un microelement valoros în nutriția plantelor și animalelor. Deși nu se cunoște intoxicații alimentare cu mangan, el este puțin toxic pentru păsări și mamifere. Intoxicațiile cronice din industria extractivă a manganului și din industria bateriilor electrice, care dau așa-zisa „locura manganică”, provoacă manifestări similare cu schizofrenia.

Vanadiul este un oligoelement esențial pentru specii de alge verzi, unele plante superioare și organisme animale inferioare, pentru nutriția acestora. Este relativ toxic, la doze peste 4,5 mg V pe zi, cînd produce scăderea creșterii.

Dintre celelalte metale tranzitionale neesențiale:

Compușii de *wolfram* dau o mică toxicitate, iar cei de *reniu* nu sînt toxici pentru om și animale, ci numai pentru plante.

Dintre *elementele platinice*: compusul *cis*-diamminodicloroplatin (II), *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], se dovedește un preparat citostatic anorganic deosebit de eficient în tratamentul cancerului ovarian și testicular.

Argintul și compușii săi au proprietăți antiseptice, distrugînd microbi și inactivînd virusul *sida*. Absorbția prin piele provoacă „argiria”.

Aurul și combinațiile sale nu sînt toxice pentru organism, folosindu-se în vederea combaterii unor boli.

Cadmiul, mercurul și compușii lor sînt foarte toxici pentru organismul uman și animal. În special vaporii de mercur sînt foarte toxici. Intoxicațiile cu mercur provoacă inflamarea și ulcerarea gingiilor, mucoaselor bucale, căderea dinților etc.

11.4. Întrebuințări

Dintre toate metalele tranziționale, cea mai largă întrebuințare, greu de estimat, o are *fierul* sub formă de aliaje, oțeluri, fonte etc., fiind metalul de bază al tehnicii moderne.

Metalele tranziționale din grupele *IVB—VII B*, datorită excelentelor proprietăți mecanice și fizico-chimice, prezintă importanță considerabilă din punct de vedere industrial, intrînd în componența celor mai valoroase aliaje ale tehnicii moderne.

Astfel, *titanul și zirconiumul*, cu puncte de topire și de fierbere ridicate, se folosesc la elaborarea aliajelor înalt refractare, cu aplicații în industria aeronautică, metalurgică, chimică, electronică, nucleară etc. Oțelurile de tip ferotitan sau ferozirconiu, cu rezistență mecanică mare la uzură, se utilizează la confecționarea sculelor de tăiere rapidă, capetelor de burghie, fielierele, precum și la construcția turboreactoarelor, rachetelor și sateliților.

Un mare interes îl prezintă carburile și oxizii lor, în calitate de materiale refractare și anticorozive, precum și nitrurile și borurile, utilizate ca aliaje supradure sau materiale anticorozive în industria chimică.

Zirconiumul se utilizează ca electrozi în lămpile fluorescente și cu vaporii de mercur, iar sub formă de pulbere în rachetele luminoase și proiectilele trăsătoare. Avînd secțiune eficace de captură neutronică mică, zirconiumul este superior magneziului, aluminiului și beriliului, în tehnica nucleară.

Hafniul datorită conductibilității, a punctului de topire înalt și a proprietății de a emite electroni, este un bun component al filamentelor în lămpile electrice, tuburile electronice, redresori și catodi în tuburile de radiații X. Oțelurile cu 0,5% Hf au excelente proprietăți inoxidabile și rezistență mecanică mare, putînd fi utilizate la blindaje, la fabricarea de turboreactoare și rachete.

În tehnica nucleară se folosesc în barele de reglare a neutronilor din reactoare, deoarece hafniul prezintă secțiune eficace de captură neutronică mare.

Vanadiul, niobul și tantalul se numără printre cele mai valoroase metale ale tehnicii moderne, intrînd în componența celor mai importante aliaje utilizate în industria aeronautică și spațială (avioane, rachete, sateliți), în industria metalurgică și constructoare de mașini (motoare, locomotive, tractoare, scule de tăiere rapidă), în industria chimică (aparate rezistente la acizi, catalizatori, coloranți, sticle speciale, materiale electroceramice), în industria electronică (aliaje magnetice) etc.

Tantalul, fiind foarte ductil, se trage în fire folosite în becuri electrice și tuburi electronice. Totodată, tantalul înlocuiește platina la confecționarea ustensilelor de laborator, în electrotehnică și în industria electronică.

Cromul, molidobenul și wolframul se utilizează în metalurgie, la obținerea de oțeluri speciale: ferocrom, feromolibdeu sau ferowolfram, cărora le conferă proprietăți deosebite cum sînt: duritate, tenacitate, rezistență la coroziune, fapt pentru care aliajele lor au o largă aplicabilitate la confecționarea sculelor pentru tăiere rapidă, burghie, freze, iar oțelurile cu molidben la blindaje, guri de foc etc.

În stare pulverulentă au proprietăți catalitice, iar sub formă de fire, molidbenul și wolframul se utilizează la confecționarea lămpilor cu incandescență. Compușii de erom au aplicații în tăbăcărie, ca mordanți în vopsitorie, pigmenți minerali, vopsele, cerneleuri, iar disulfura de molidben ca lubrifiant.

Manganul se întrebuințează pe scară largă în siderurgie, ca feromangan în procesele de aliere, dezoxidare și desulfurare sau sub formă de aliaje rezistente. Combinațiile sale se folosesc în industria chimică, farmaceutică, a pigmentilor și la confecționarea bateriilor electrice.

Reniul se folosește în tehnică la fabricarea filamentelor pentru becurile cu incandescență, tinzînd să înlocuiască wolframul. Intră în compoziția unor aliaje dure și antiacide utilizate la contacte și întrerupătoare, aliat cu platina și rodiul la termoelemente. Compuși săi sînt folosiți la confecționarea de oglinzi cu putere mare de reflexie, drept catalizatori și altele.

Dintre *elementele platinice*, platina are largi aplicații la confecționarea unor ustensile de laborator (erezete, capsule), a unor rezistențe în electrotehnică, bobinaje și bijuterii. Paladiul și platina sînt excelenți catalizatori, iar termoeuplurile de Pt—PtRh și Ir—IrRh sînt foarte apreciate. Compușii de rodiu intră în compoziția unor oglinzi speciale care reflectă puternic lumina.

Cuprul și aliajele sale au mari întrebuințări în tehnică și industrie. Cuprul electrolitic se folosește în cantități mari în electrotehnică (cabluri, bobinaje, transformatoare, motoare electrice), la fabricarea schimbătoarelor de căldură (cazane, radiatoare, serpentine), la placarea metalelor. Dintre aliajele sale se remarcă *alamelle* (Cu—Zn) folosite la fabricarea de piese, robuete, minere și *bronzurile* (Cu—Sn) din care se confecționează piese, pompe și altele. Compușii de cupru sînt materii prime valoroase din care se prepară vopsele, sticle, iar în agricultură au rol de microelement și fungicide.

Argintul, avînd cea mai bună conductibilitate, se utilizează în bobinaje, la construirea instalațiilor de accelerat particule în fizica nucleară, aparatelor și vaselor de laborator, în electrotehnică și electronică, la prepararea de paste conductive (compozite), aliaje și ea rezervă valutară a fondului monetar, iar compușii săi sînt utilizați în industria fotografică (pelicule fotosensibile) și la fabricarea ogliuzilor.

Aurul, principală rezervă valutară a fondului monetar, se utilizează sub formă de aliaje în electrotehnică, radiotehnică, aparate speciale, la prepararea de paste (compozite) pentru electronică și microelectronică, pentru decor, în cataliză, sticle și ceramici speciale.

Zincul se utilizează în tehnică sub forma de table și de sîrme, la fabricarea elementelor galvanice, la depunerea metalelor nobile din soluție prin metoda cementării, la protejarea fierului (zincare), la fabricarea unor aliaje

cum sînt alamele (Cu—Zn), iar sub formă de compuși, cum este oxidul de zinc, ca pigment alb ori drept catalizator.

Cadmiul este componentul de bază al acumulatorilor alcaline, al unor aliaje cu puncte de topire joase, amalgame, celule fotoelectrice sensibile. Avînd secțiune eficace de captură neutronică mare, se utilizează la reglarea neutronilor în reactorii nucleari.

Mercurul, pe lîngă utilizările în instalațiile electrochimice de laborator (polarografia) și în termometre, se folosește pe scară largă în industria chimică, la fabricarea hidroxidului de sodiu în electrolizoare cu catod de mercur, iar în industria extractivă la separarea aurului și argintului prin amalgamare. Amalgamele de sodiu se folosesc ca agenți reducători în chimie, iar cele cu zinc și alte metale pentru plombe în stomatologie. De asemenea, joacă rolul de agent termic în reactoarele nucleare. Sărurile sale se utilizează în farmacie, iar fu¹minat¹ de mercur la detonarea exp¹ozivilor.

11.5. Combinațiile metalelor din grupa scandiului

Caracterizate printr-o structură electronică de tipul $(n-1)d^1ns^2$, metalele din grupa scandiului formează specii ionice M^{3+} , cu configurație electronică exterioară de tip gaz rar, fapt care explică starea de oxidare (III) constantă în combinațiile lor. Deoarece ionii M^{3+} ai acestor elemente se aseamănă cu ionii M^{2+} ai metalelor din grupa IIA, combinațiile lor se apropie mai mult de ale elementelor alcalino-pămîntoase decît de ale celor din grupa aluminiului.

Scandiul, ytriul și lantanul formează un număr mare de combinații, care, în afara cazurilor cînd anionul este colorat, sînt incolore, și cu pronunțat caracter ionic. Dintre acestea, halogenurile (cu excepția fluorurilor), azotații și sulfații sînt solubile în apă și separă cristalohidrați cu un număr variabil de molecule de apă.

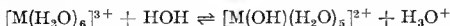
Cu hidrogenul, ytriul formează di- și trihidruri (YH_2 și YH_3), iar lantanul, numai trihidrura, LaH_3 .

Oxizii corespunzători: Sc_2O_3 , Y_2O_3 și La_2O_3 , denumiți și *pămînturi rare*, sînt substanțe refractare, alb-incolore, greu solubile în apă, cu formare de hidroxizi solubili în acizi minerali. Structural, Sc_2O_3 și Y_2O_3 au structură cubică (tip Tl_2O_3) cu metalul hexacoordinat, pe cînd La_2O_3 este dimorf, putînd cristaliza, fie în rețea de tip A— Ln_2O_3 cu metalul heptacoordinat, fie în rețea de tip C— Ln_2O_3 cu metalul hexacoordinat, stabilă la temperaturi înalte.

Hidroxizii de tip $M(OH)_3$ — produse alb-gelatinose, cînd sînt proaspăt preparate, au caracter care crește de la amfoter în cazul $Sc(OH)_3$, la bazic puternic în cazul $La(OH)_3$, capabil să pună în libertate amoniacul din sărurile de amoniu, iar în aer să se carbonatze prin absorbția dioxidului de carbon. Prin încălzire la temperaturi în jur de $250^\circ C$, hidroxizii de scandiu și lantan se transformă în oxihidroxizi: $ScO(OH)$ respectiv $LaO(OH)$.

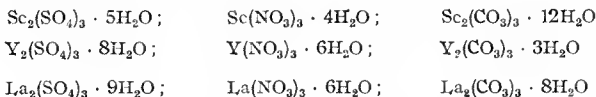
Spre deosebire de trihalogenurile de aluminiu, crom și fier, puternic hidrolizabile, cele de scandiu, ytriu și lantan nu hidrolizează decît într-o

măsură foarte redusă, cînd mai întîi rezultă hidroxopentaaquacomplecși, conform reacției:

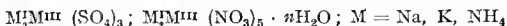


Uterior, acești ioni complecși suferă o polimerizare cu formarea unor specii polinucleare prin intermediul punților hidroxil, a căror compoziție depinde de temperatură, pH-ul soluției, concentrație și natura anionului. Trihalogenurile acestor elemente formează halogenocomplecși, dintre care fluoroderivații de tipul: $M^I[M^{III}F_4]$, $M^I_2[M^{III}F_5]$ și $M^I_3[M^{III}F_6]$ sînt cei mai stabili.

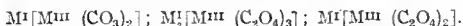
Majoritatea combinațiilor solubile, din soluțiile apoase, separă cristalo-hidrați cu un număr variabil de molecule de apă:



Sulfatii și azotații, în prezența sărurilor alcaline, formează săruri duble de tipul:



Carbonații și oxalații au proprietatea de a se solubiliza în carbonați respectiv oxalați alcalini, sub forma unor complecși de tipul:



Fluorurile, carbonații, fosfații, oxalații și alți compuși sînt greu solubili în apă.

Scandiul, ytriul și lantanul formează chelați cu acetilacetona (fig. 11.1). Totodată se mai cunosc și alți chelați cum ar fi oxiuatul de scandiu, glicolatul de ytriu, cupferonatul de lantan și alții.

Printre derivații organometalici se remarcă cei cu ciclopentadienilul (fig. 11.2).

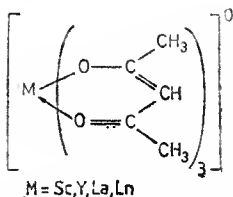


Fig. 11.1. Structura acetilacetonaților de scandiu, ytriu și lantan.

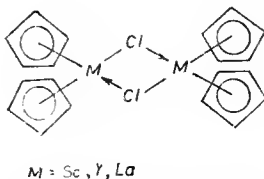


Fig. 11.2. Derivați ciclopentadienilici ai elementelor din grupa scandiului.

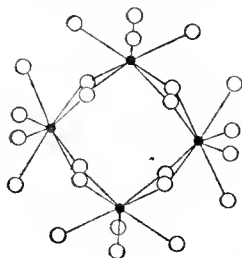
11.6. Combinațiile titanului, zirconului și hafniului

Avind structura electronică a învelișului exterior de tipul $(n-1)d^{2ns^2}$, ele pot funcționa în stările de oxidare (II, III și IV).

Starea de oxidare (IV) se remarcă prin stabilitate și corespunde configurației electronice d^0 . În general, combinațiile tetravalente manifestă un grad de covalență avansat, care se evidențiază mai ales în cazul TiCl_4 , lichid asemănător cu SiCl_4 . Energiile mari necesare pentru ionizarea celui de-al patrulea electron, sarcinile electrice mari ale ionilor în raport cu razele ionice mici fac ca în soluții apoase aceste elemente să nu poată exista sub formă de ioni simpli M^{4+} hidratați, datorită formării unor produși de hidroliză de tip oxo- hidroxo- sau aquați ai dioxizilor $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Aquații se separă, mai ales în prezența hidroxizilor alcalini, și experimental s-a dovedit că ei nu pot fi considerați ca hidroxizi $\text{M}(\text{OH})_4$ sau oxoacizi de tipul H_4MO_4 , așa cum erau tratați în literatura mai veche. Compuși de zirconiu și hafniu (IV) au tendință de hidroliză mai redusă decât cei de titan (IV). Cercetările moderne au dovedit că în aceste reacții nu se formează ioni *zirconil* ZrO^{2+} respectiv *hafnil* HfO^{2+} , corespunzător unor săruri baze de tip MOX_2 , ci ioni polimerizați de tipul $[\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, al căror grad de polimerizare în soluții apoase acide crește cu tăria acidului și cu vechimea soluțiilor. Acești ioni corespund unor tetrameri ciclici cu aranjament antiprismatic de tipul $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ respectiv $[\text{Hf}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, așa cum se arată în figura 11.3.

De aceea, așa-zisele oxihalogenuri de tipul $\text{MOX}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$, iar $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, trebuie considerate ca tetrameri de tipul: $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_4\text{X}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \sim [\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]_4\text{X}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Dioxizii lor, TiO_2 , ZrO_2 și HfO_2 , substanțe stabile, de culoare albă, greu fuzibile (p.t. 1855–2790°C), greu solubile în apă sau acizi diluați, solubile în acid sulfuric concentrat la cald sau hidroxizi alcalini topiți, au caracter amfoter, a căror latură bazică crește de la TiO_2 la HfO_2 . Prin topire cu hidroxizi baze formează orto- sau meta- săruri:



● Zr
○ O

Fig. 11.3. Structura tetramerilor ciclici de $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ cu aranjament antiprismatic.

	Titanați	Zirconați	Hafniați
Orto	$\text{M}^{\text{I}}\text{TiO}_4$	$\text{M}^{\text{I}}\text{ZrO}_4$	—
	$\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_4$	$\text{M}^{\text{II}}\text{ZrO}_4$	—
Meta-	$\text{M}^{\text{I}}\text{TiO}_3$	$\text{M}^{\text{I}}\text{ZrO}_3$	—
	$\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_3$	$\text{M}^{\text{II}}\text{ZrO}_3$	SrHfO_3

unde: $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ etc.

Aquații dioxizilor $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se obțin sub forma unor precipitate alb-gelatinose, la tratarea soluțiilor de compuși solubili ai acestor ele-

mente, cu hidroxizi sau carbonați alcalini. Nu formează hidroxizi respectiv oxoacizi, cum se credea mai înainte, mai ales în cazul titanului, când $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ era considerat H_4TiO_4 (acid ortotitanic), iar $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{H}_2\text{TiO}_3$ (acid metatitanic).

Tetrahalogenuri. Titanul, zirconiu și hafniu formează tetrahalogenuri cu toți halogenii, substanțe cristaline (excepția TiCl_4 — lichid incolor, miros înepător), alb-incolor (excepția iodurilor galbene), foarte higroscopice, care fumegă în aer umed (excepția ZrF_4 și HfF_4), care se descompun în apă hidrolitic, rezultând $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ în cazul titanului și ioni polimerizați de tipul $[\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ în cazul zirconului și hafniului. Fluorurile reacționează cu fluorurile alcaline, formând hexafluorocomplecși $\text{M}_2[\text{TiF}_6]$, $\text{M}_2[\text{ZrF}_6]$, $\text{M}_2[\text{HfF}_6]$, heptafluorocomplecși $\text{M}_3[\text{ZrF}_7]$, $\text{M}_3[\text{HfF}_7]$, iar în cazul zirconului și octafluorocomplecși $\text{M}_4[\text{ZrF}_8]$.

Azotați. Spre deosebire de titan care formează un azotat neutru $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ — cristale galbene-deschise, capabil să reacționeze energetic cu substanțele organice (se aprind sau explodează), zirconiu formează cristalo-hidrați, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x = 6; 5; 2$, cel mai important fiind pentahidratul — cristale incolore, foarte higroscopice și solubile în apă. Prin deshidratare, acestea trec în azotat anhidru incolor $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$. La hafniu este cunoscut $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$. La zirconiu și hafniu au fost descriși și azotați bazici de tipul $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, care erau considerați drept compuși de zirconil (hafnil). În prezent se știe că nu există ioni ZrO^{2+} și HfO^{2+} . La zirconiu s-au preparat azotatocomplecși de forma $\text{M}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_6]$.

Sulfați. Pe lângă sulfații neutri anhidri de tipul $\text{M}(\text{SO}_4)_2$, titanul, zirconiu și hafniu formează și cristalo-hidrați $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, unde $x = 3, 4, 9$; $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, unde $x = 4, 5, 7$, respectiv $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — cristale galbene sau incolore, solubile în apă. Totodată, la titan a fost sintetizat un compus bazic $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, în care se credea că este prezent ionul titanil — TiO^{2+} . Cercetări recente au arătat că acest ion nu există și că în realitate sînt prezente catene polimere de $(\text{TiO})^{2n+}$, care se leagă prin grupe SO_4 (fig. 11.4). De asemenea, zirconiu separă sulfații acizi $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ care ar putea fi considerați ca fiind de tipul $\text{H}_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, și compusul $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{H}_4[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4]$ precum și sulfați bazici de tipul $\text{H}_2[\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_4]$ și $\text{H}_4[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_6]$. Corespunzător acestor complecși s-au sintetizat sărurile de sodiu, potasiu și amoniu.

Complecși. În afară de fluorocomplecși cu $\text{NC} = 6, 7, 8$, de azotato- și sulfatocomplecși, aceste elemente mai formează complecși cu acetilacetona de tipul: $[\text{M}(\text{acac})_2\text{X}_2]$ (fig. 11.5), unde $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$, cristale incolore sau pulberi albe, cei de hafniu avînd o stabilitate mai mică decît cei de zirconiu.

În stările de oxidare inferioare (II) și (III), metalele din grupa titanului formează un număr restrîns de combinații, în special oxizi, hidroxizi și halogenuri de culoare neagră, cu excepția compușilor de titan(III), în

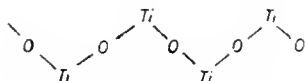


Fig. 11.4. Structura catenelor de $(\text{TiO})_n^{2n+}$ prezente în $\text{TiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

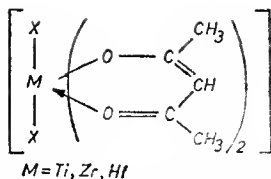
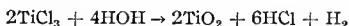
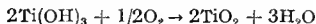
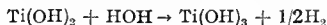
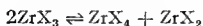


Fig. 11.5. Structura chelaților de titan, zirconiu și hafniu cu acetilacetona.

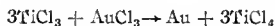
general de culoare violet. În aer și în apă se oxidează ușor, trecând în compuși, în stări de oxidare superioare. De exemplu :



Din această cauză se păstrează în absența aerului, în atmosferă de azot sau hidrogen. Dintre ele, diclorura de titan și dibromura de hafniu se aprind spontan în aer. Prin încălzire, disproporționează conform reacțiilor :



Di- și trihalogenurile lor, cu excepția trihalogenurilor de titan, nu pot exista în soluții apoase, pe care le descompun cu degajare de hidrogen. Trihalogenurile de titan separă hexahidrați $\text{TiX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, de culoare violet-roșie, care de fapt sînt aquacomplecși $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$. Triclorura $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ prezintă izomeri de hidratare colorați de la violet la verde. Din cauza hidratării ionului de Ti^{3+} soluțiile sărurilor solubile sînt de culoare violetă. Combinațiile acestor metale, în special halogenuurile, au caracter reducător, compuși de titan(III) fiind mai puternic reducători decît cei de staniu (II), fapt pentru care se utilizează în volumetrie (titrimetrie) :



Printre combinațiile lor se reamră oxizii de titan (TiO , Ti_2O_3), substanțe refractare (p.t. 1750°C ; 2127°C), hidroxizii de tip $\text{M}(\text{OH})_2$ și $\text{M}(\text{OH})_3$ (excepție hafniul) care au caracter bazic, ușor oxidabili în aer, insolubili în hidroxizi alcalini și halogenurile de tip MX_2 respectiv MX_3 cu toți halogenii, cu excepția hafniului la care se cunosc numai HfI_3 și HfCl_3 , substanțe solide instabile în apă. Titanul (III) formează un sulfat anhidru $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ și un octahidrat $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, precum și titanoalauni cu rubidiul și cesiul : $\text{M}^+ \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — cristale octaedrice de culoare roșie-violet.

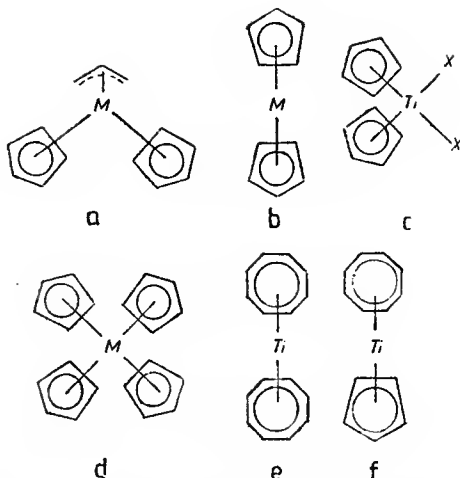


Fig. 11.6. Structura unor complecși ai metalelor din grupa titaniului cu liganzi organici:

- a - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$; M = Ti, Zr, Hf; b - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$; M = Ti, Zr; c - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2]$; M = Ti, Zr, Hf; d - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{M}]$; M = Ti, Zr, Hf; e - $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ti}]$; f - $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ti}(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)]$.

În stările de oxidare inferioare formează complecși metaloorganici, mai ales π -ciclopentadienilici de tip: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$; $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]$; $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2]$, unde M = Ti, Zr, Hf, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{M}]$; M = Ti, Zr, Hf; $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}]_2$; bis(ciclooctatetraenă)titanul: $[\text{Ti}(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$; $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ti}(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)]$ etc. (fig. 11.6).

11.7. Combinațiile vanadiului, niobiului și tantalului

Metalele din grupa vanadiului, cu structura învelișului electronic exterior al atomilor de tip $(n-1)d^3ns^2$ în cazul vanadiului și tantalului și $(n-1)d^4ns^1$ pentru niobiu, prezintă stări de oxidare cuprinse între (II–V), în unele cazuri chiar (I) sau (0).

Pe cînd la vanadiu, starea de oxidare cea mai importantă și cea mai stabilă este (IV), la niobiu și tantal, care se aseamănă mult între ele, starea de oxidare caracteristică este (V), compuși corespunzători asemănându-se cu cei ai nemetalelor tipice, halogenurile și oxihalogenurile fiind

volatile și ușor hidrolizabile. Aceste combinații au tendință accentuată de complexare, iar în cazul vanadiului și de coudeusare, generînd izopoli- și heteropolicominații.

Starea de oxidare (V). Combinațiile de vanadiu (V), denumite *vana-dice*, sînt colorate în galben sau portocaliu (excepție VF_5 — albă și V_2S_5 — neagră). Spre deosebire de niobiu și tantal, la care se cunosc toate halo-genurile NbX_5 , TaX_5 , la vanadiu există numai VF_5 :

VF_5
Incoloră

NbF_5
Incoloră

TaF_5
Incoloră

NbCl_5
Galbenă

TaCl_5
Galbenă

NbBr_5
Roșie-purpurie

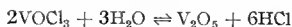
TaBr_5
Galbenă

NbI_5
Galbenă

TaI_5
Brună

Pentahalogenurile au legături predominant covalente, sînt ușor vola-tile, solubile în solvenți organici și puternic hidrolizabile cu apă, formînd oxihalogenuri de tip MOX_3 , MO_2X și altele hidrolizabile, de la care derivă oxofluorosăruri complexe de tip: $\text{M}[\text{MOF}_4]$, $\text{M}_2[\text{MOF}_5]$, $\text{M}_3[\text{MOF}_6]$.

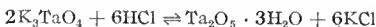
Oxiclorura de vanadiu este descompusă chiar de urme de apă:



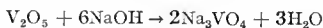
Important este faptul că existența ionului VO_2^+ a fost atestată prin metode fizico-chimice moderne. Hidroliza poate avansa pînă la formarea de oxizi hidratați $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Pentahalogenurile reacționează cu fluorurile alcaline, formînd fluo-rocomplecși cu număr de coordinare 6, 7 sau 8: $\text{M}[\text{MF}_6]$, $\text{M}_2[\text{MF}_7]$ (ex-cepție vanadiu) și $\text{M}_3[\text{TaF}_8]$.

Pentaoxizii dimetalici Nb_2O_5 , Ta_2O_5 — pulberi amfotere de culoare albă, greu solubile în apă și acizi concentrați, se deosebesc de V_2O_5 — pulbere portocalie, toxică, puțin solubilă în apă cu reacție acidă, deși pe ansamblu este amfoteră. Pentaoxizii dimetalici hidratați $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, care erau considerați în trecut ca oxoacizi, de exemplu $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se numea acidul niobic, iar $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ acid tantalic, se obțin fie prin hidroliza puternică a pentahalogenurilor, fie prin tratarea ortosărurilor cu acizi minerali:



Prin dizolvarea V_2O_5 în hidroxizii alcalini, acesta se transformă în ortovanadați:



În soluții concentrate, anionul *ortovanadic* VO_4^{3-} trece în anion *divanadic* $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, denumit și *pirovanadiu*, care la fierbere se transformă în anion *metavanadic* VO_3^- , capabil să polimerizeze sub formă de ion *polimetava-nadic* $(\text{VO}_3^-)_n$.

Topind pentaoxidii acestor elemente cu hidroxizi sau carbonați alcalini, ori cu oxizi metalici, se obțin, în funcție de condiții, orto-, meta- (în special polimeta-), sau piro-vanadați, niobați sau tantalai:

	<i>Vanadați</i>	<i>Niobați</i>	<i>Tantalai</i>
Orto-	$M_2^IVVO_4$	$M_2^IVNbO_4$	$M_2^IVTaO_4$
Polimeta-	$(M^IVVO_3)_3$	$(M^IVNbO_3)_n \cdot xH_2O$	$(M^IVTaO_3)_3$
Piro-	$M_4^IVV_2O_7$	$M_4^IVNb_2O_7$	$M_4^IVTa_2O_7$

Caracteristic acestor metale în starea de oxidare (V) este faptul că nu formează săruri simple cu oxoacizii, cum ar fi azotații, sulfați etc. Totuși au fost izolate unele substanțe cu compoziția VO_2NO_3 , $VO(NO_3)_3$, $NbO(NO_3)_3$, $TaO(NO_3)_3$, $Nb_2O_5(SO_4)_2$, $(TaO_2)_2S_3O_{10}$ a căror constituție nu este bine lămurită. Vanadiul (V) formează o sulfură, V_2S_5 — pulbere neagră, solubilă în sulfuri alcaline și polisulfuri de amoniu, sub formă de *tiosăruri* de tip $M_2^IVVS_4$.

Starea de oxidare (IV) este cea mai stabilă în cazul vanadiului. Combinațiile sale conțin cationul V^{4+} , dar mai ales oxocationul *vanadil* VO^{2+} , care a fost pus în evidență prin metode fizico-chimice moderne. Stabile în aer, ele sînt colorate în verde sau brun în stare solidă și devin albastre în soluții apoase, cînd hidrolizează conform reacției:



Au caracter reducător, o bazicitate mai mică decît a celor din stările de oxidare (II și III) și o tendință mai accentuată de a forma săruri duble și complexe.

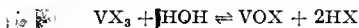
Niobiul și tantalul (IV) formează un număr redus de combinații, colorate în negru-brun respectiv brun-verde-cenușiu, avînd o stabilitate redusă. Dioxidii VO_2 — albastru închis, NbO_2 — negru-albastru și TaO_2 — brun, sînt substanțe greu fuzibile, greu solubile în apă, acizi și baze cu excepția VO_2 , solubil în acizi și baze. Vanadiului îi corespunde și un oxihidroxid $VO(OH)_2$ — roz, greu solubil în apă, ușor solubil în acizi, care cu hidroxizii alcalini formează vanadați ușor solubili în apă.

Tetrahalogenurile VX_4 , NbX_4 și TaX_4 — substanțe higroscopice, hidrolizează cu apa trecînd în oxihalogenuri de tipul MOX_2 sau oxid hidratat $M_2O_5 \cdot nH_2O$. În soluțiile apoase ale oxihalogenurilor de vanadiu VOX_2 , au fost identificați ioni de tipul $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

Nu se cunosc săruri simple ale oxoacizilor (azotați, sulfați), în schimb la vanadiu (IV) s-au preparat azotatul și sulfatul de vanadil: $VO(NO_3)_2$, $VOSO_4$. Vanadiul (IV) formează numeroase combinații complexe cum sînt: $M_2[VF_6]$, $K_2[V(CN)_6]$, $[VCl_4(py)_2]$, $[VO(SCN)_2(py)_3]$, $[VO(bpy)_2](ClO_4)_2$, $[VO(phen)_2](ClO_4)_2$, $[VO(bpy)_2](PF_6)_2$, $[VO(acac)_3]$ etc.

Starea de oxidare (III). Spre deosebire de niobiu și tantal, vanadiul (III) formează numeroase combinații de culoare predominant neagră, verde sau roșie-brună în stare solidă și colorează soluțiile apoase în verde, grație

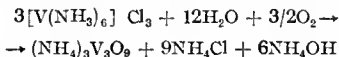
cationului hidratat $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Toate sărurile solubile hidrolizează puternic cu apa, formînd săruri de vanadil, în care este prezent ionul *vanadil* VO^+ :



iar în mediu acid sau bazic descompune apa cu degajare de hidrogen:



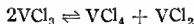
În prezența aerului se oxidează, fapt pentru care se păstrează în lipsa lui:



Sărurile de vanadiu(III) au caracter reducător accentuat, putînd reduce combinațiile metalelor nobile.

Oxidul, V_2O_3 — pulbere neagră greu fuzibilă (p.t. $1967^\circ C$), slab bazică, greu solubilă în apă, se oxidează în aer la VO_2 , iar la cald la V_2O_5 . Topit cu oxizi metalici (MO) formează oxizi dubli de tip $M^IVV_2O_4$. Se cunosc hidroxidul $V(OH)_3$, precipitat verde, slab bazic, și toate trihalogenurile VX_3 , cu tendință de a forma aquacomplecși de tipul $[V(H_2O)_6]X_3$, cu excepția $[VF_3(H_2O)_3]$. În afară de VF_3 , greu solubilă în apă, celelalte trihalogenuri sînt deliquescente sau higroscopice și hidrolizabile cu apa, cînd se transformă în oxihalogenuri de tipul VOX , unde $X = Cl, Br$, greu solubile în apă. În particular, $VCl_3 \cdot 6H_2O \sim [V(H_2O)_6]Cl_3$ — verde, prezintă izomeri de hidratare.

La cald ($120-130^\circ C$) disproporționează:



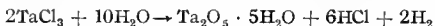
Formează un sulfat anhidru $V_2(SO_4)_3$ — pulbere galbenă, solubilă în apă, care separă hidrați cu 3, 4, 9, 10, 11 molecule de apă, iar la cald trec în $VOSO_4$. De asemenea, formează alauni $M^IVV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde $M^I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$. Vanadiul (III) are capacitate de a forma combinații complexe, unele asemănătoare cu cele de fier(III), dar mai puțin stabile, cum sînt: $K_3[V(CN)_6]$ analog cu $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_3[V(SCN)_6]$, $M_3^I[V(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, $[V(en)_3]Cl_3$, și chelați cu acetilacetona $[V(acac)_3]$, $[VO(acac)_2]$.

Niobiul(III) formează un număr redus de combinații, de culoare neagră și cu stabilitate mai mică decît cele de vanadiu(III). Printre combinațiile sale se remarcă oxidul, Nb_2O_3 — pulbere neagră-brună, refractară (p.t. $1775^\circ C$), greu solubilă în acizi, apă regală sau hidroxizi, cu caracter bazic, care încălzit în aer trece în Nb_2O_5 și trihalogenurile NbX_3 — pulberi albastru-negre. Dintre ele NbF_3 este foarte stabilă în aer, clorura reacționează cu apa și se oxidează cu acid azotic la Nb_2O_5 , iar bromura disproporționează la cald:

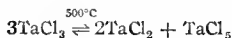


Nu formează săruri simple cu oxoacizii, dar se cunoaște un sulfat dublu de niobiu și amoniu $Nb_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — cristale brun-roșietice.

Tantalul(III) formează un număr mult mai restrâns de combinații, de culoare verde, cum sînt: $Ta_2O_3 \cdot nH_2O$ — anifoter, foarte oxidabil, ce nu poate fi izolat, deoarece descompune apa cu degajare de hidrogen, iar dintre halogenuri se cunosc $TaCl_3$ și $TaBr_3$ care se oxidează rapid în aer și în apă fierbinte, trecînd în Ta_2O_5 , cu degajare de hidrogen:



La cald (500°C) disproporționează conform reacției:

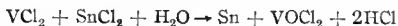


Trihalogenurile au caracter reducător accentuat.

În starea de oxidare(II), metalele din grupa vanadiului formează un număr redus de combinații. Combinațiile de vanadiu(II) sînt colorate în negru, brun, galben, verde, violet în starc solidă și colorează soluțiile apoase în violet, datorită prezenței ionului hidratat de $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Instabile în contact cu aerul și apa, cînd se oxidează ușor, prezintă caracter reducător accentuat. Compușii de vanadiu(II), în unele privințe (stabilitate, sistem cristalin, caracter reducător), se aseamănă cu cei de fier(II). Dintre combinații se menționează oxidul, VO — cristale negre-cenușii, greu solubile în apă și acizi, hidroxidul $V(OH)_2$ — brun, bază foarte slabă, ușor oxidabilă în aer și dihalogenurile VX_2 cu toți halogenii. Cu excepția VF_2 sînt solubile în apă, pe care o descompun cu degajare de hidrogen și schimbare de culoare, de la violet la verde:



Ele se remarcă prin caracter reducător:



Formează un sulfat heptahidratat, $VSO_4 \cdot 7H_2O$, analog celor din seria magneziană și $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ — brun-galben, oxidabil în aer, analog celui de fier(II).

Niobiul și tantalul în starea de oxidare (II) formează puține combinații, majoritatea colorate în negru, respectiv verde, cu stabilitate redusă. Caracteristic lor este faptul că, în afară de oxizi (NbO și TaO), nu prezintă dihalogenuri simple, ci clusteri (v. clusteri), substanțe izomorfe nestoichiometrice. Printre aceștia se află clusterii de tip $M_6X_{14} \cdot 8(7)H_2O$, unde $M = Nb, Ta$, iar $X = Cl, Br, I$ (la Ta), care au ca unitate structurală ionul $[M_6X_{12}]^{2+}$, pus în evidență prin radiații X. În cazul niobiului, fluorura și iodura sînt de tipul $Nb_6F_{15} \sim [Nb_6F_{12}]F_3$, respectiv $Nb_6I_{11} \sim [Nb_6I_8]I_3$. La fel, la tantal au mai fost obținuți compuși de tipul $Ta_6X_{15} \cdot 7H_2O$, care conțin ioni $[Ta_6X_{12}]^{3+}$, unde $X = Cl, Br, I$ și de tipul Ta_6X_{16} , unde $X = Cl, Br$, avînd ca unitate structurală $[Ta_6X_{12}]^{4+}$. Se mai cunosc clusteri Ta_6Br_{17} și o poliiodură $[Ta_6I_{12}]I_8$. Clusterii de niobiu și tantal cristalizează în rețele stratificate. Compușii de niobiu sînt substanțe cristaline rombice de culoare neagră strălucitoare, stabile în aer la temperatura obișnuită, greu solubile în apă (excepție clorura). Clusterii

de tantal, cristale trigonale sau hexagonale strălucitoare, de culoare închisă, solubile în apă (excepție clorura), se oxidează ușor în aer.

Complecși în stări de oxidare joase. Vanadiul poate forma în stări de oxidare joase (I), (0) sau (-I), complecși din grupa metacarbonililor și a derivaților lor substituiți cu liganzi organici.

În stare de oxidare (0), vanadiul este prezent în: $V(CO)_6$, $[V(dpy)_3]$, $[V(phen)_3]$, $[V(tpy)_3]$, $[V(CO)_4(PR_3)_2]$, unde R = alchil, aril. În starea de oxidare (I), vanadiul formează complecși cum este $[V(dpy)_3]I$.

Niobiul și tantalul, deși nu generează metacarbonili, formează anioni metacarbonilici $Nb(CO)_6^-$, $Ta(CO)_6^-$ și complecși metacarbonilici de substituție de tip π -clopentadienil: $[(\pi-C_5H_5)Nb(CO)_4]$, $[(\pi-C_5H_5)Ta(CO)_4]$, în care metalul se află în stări de oxidare joase.

Vanadiul se remarcă și prin capacitatea de a forma complecși π -alilici $[(\pi-C_3H_5)V]$, complecși π -ciclopentadienilici $[(\pi-C_5H_5)_2V]$ denumiți *vanadocen*, $[(\pi-C_5H_5)_2VCl_2]$, $[(\pi-C_5H_5)_2VCl]$, iar cu benzenul generează bis(benzen)vanadiul $[(\pi-C_6H_6)_2V]$ și $[(\pi-C_6H_6)V(CO)_4]$ (fig. 11.7). Se cunosc și complecși π -ciclopentadienilici cu niobiul și tantalul:

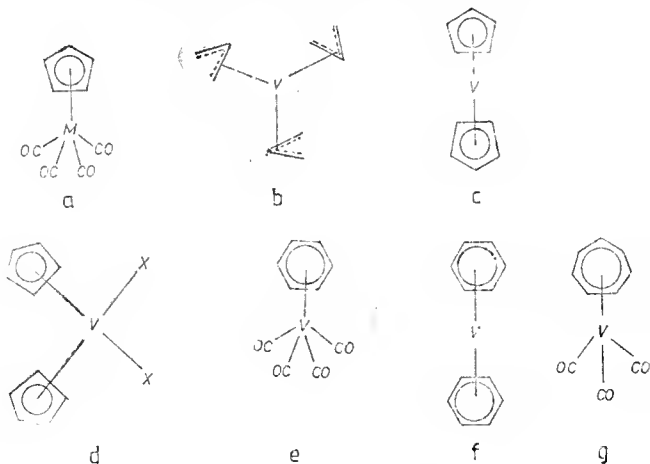
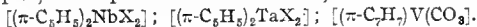


Fig. 11.7. Structura unor complecși ai metalelor din grupa vanadiului cu liganzi organici:

a - $[(\pi-C_5H_5)M(CO)_4]$; M = V, Nb, Ta; b - $[(\pi-C_5H_5)_3V]$; c - $[(\pi-C_5H_5)_2V]$; d - $[(\pi-C_5H_5)_2MX_2]$; M = V, Nb, Ta; e - $[(\pi-C_6H_6)V(CO)_4]$; f - $[(\pi-C_6H_6)_2V]$; g - $[(\pi-C_7H_7)V(CO)_3]$.

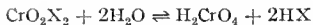
11.8. Combinațiile cromului, molibdenului și wolframului

Cromul și molibdenul se abat de la structura electronică ideală a metalelor tranziționale d , prezentând structuri ale straturilor electronice exterioare de tipul $(n-1)d^5ns^1$, numai wolframul având structura așteptată $5d^46s^2$. Cele trei metale pot forma combinații chimice în stările de oxidare cuprinse între (II) și (VI), în cazul unor compuși metalorganici sau coordinațivi, fiind utilizate chiar stări de oxidare joase: (0), (-1) sau (+1).

Starea de oxidare reprezentativă a lor este (VI) și acestea îi corespund celor mai stabile combinații. În cazul cromului se remarcă și starea de oxidare (III). În celelalte stări de oxidare, combinațiile chimice simple sînt mai puțin stabile și ușor oxidabile în aer, manifestînd caracter reducător.

Spre deosebire de combinațiile din stările de oxidare superioare, care prezintă caracter acid și posedă legături predominant covalente, cele din stările de oxidare inferioare au caractere pronunțat metalice, iar natura legăturilor chimice este esențial ionică.

Starea de oxidare (VI) este caracteristică metalelor din grupa cromului, mai ales pentru molibden și wolfram. Ele generează numeroase combinații, în care se găsesc sub formă de oxoanioni de tipul MO_4^{2-} , MO_3^{3-} sau MO_4^{+} , avînd o capacitate redusă de a forma cationi M^{6+} . Dealtfel, cromul (VI) nici nu are halogenuri simple, ci numai oxihalogenuri. La molibden (VI) s-a sintetizat doar hexafluorura, MoF_6 , cristale incolore (p.f. 36°C), iar wolframului (VI) îi corespund toate hexahalogenurile, WX_6 , cu excepția iodurii, substanțe cristaline de culoare albastru-violet, care fumegă în aer. În particular, hexafluorura de wolfram, WF_6 , este foarte volatilă și se topește la $19,5^\circ\text{C}$. Practic, toate hexahalogenurile acestor elemente sînt covalente, ușor volatile, solubile în solvenți organici, hidrolizabile în contact cu apa, ciud se transformă în oxihalogenuri. Principalele oxihalogenuri sînt de tipul MO_2X_2 . Derivații de crom, CrO_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), sînt substanțe lichide, puternic oxidante și ușor hidrolizabile în contact cu apa:



În prezența halogenurilor alcaline, acestea formează oxihalogenuri complexe de tip $\text{M}[\text{CrO}_3\text{X}]$, unde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. Oxihalogenurile de molibden (MoO_2X_2 ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) și cele de wolfram (WO_2X_2 ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), substanțe cristaline, de asemenea hidrolizează în reacție cu apa. Spre deosebire de crom, molibdenul și wolframul mai formează oxihalogenuri de tip: MoOX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) respectiv WOX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) — cristale divers colorate, ușor hidrolizabile în contact cu apa. La wolfram s-au sintetizat și oxihalogenuri complexe de tipul: $[\text{WO}_2\text{X}_4]^{2-}$, $[\text{WO}_2\text{F}_3]^-$, $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$, cele mai importante fiind clorooxowolframații de forma $\text{M}_2[\text{WO}_2\text{Cl}_4]$, unde $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$.

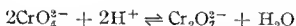
Metalelor din grupa VIB le corespund trioxizi anhidri: CrO_3 — cristale roșii, MoO_3 — pulbere cristalină albă și WO_3 — cristale de culoare galben-deschis, cu caracter acid.

Dintre ei, anhidrida cromică, CrO_3 — substanță delicvescentă, ușor solubilă în apă, manifestă caracter acid, puternic oxidant. Soluțiile sale

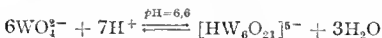
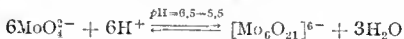
apoase conțin ioni CrO_4^{2-} , HCrO_4^- și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cu toate că atât acidul cronic, cât și acizii policromici nu au fost izolați în stare solidă.

În schimb, trioxizii de molibden și de wolfram sînt foarte greu solubili în apă. Preparați pe cale umedă, separă aquaoxizi de tip $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, unde $x = 1, 2$, care mult timp au fost considerați ca oxoacizi H_2MoO_4 (acid molibdenic) respectiv H_2WO_4 (acid wolframic). Cercetări recente au stabilit că atomii de hidrogen sînt legați numai de moleculele de apă, și nu de restul moleculelor presupuse a fi oxoacizi. În consecință, acizii molibdenic și wolframic nu există.

Prin tratarea trioxizilor cu hidroxizi sau carbonați alcalini rezultă *cromați* M_2CrO_4 , *molibdați* M_2MoO_4 respectiv *wolframați* M_2WO_4 . Cei mai importanți sînt cromații metalelor alcaline, substanțe galbene ușor solubile în apă, care în mediu acid trec în *dicromați* $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de culoare roșie-portocalie:



O caracteristică importantă a chimiei oxoanionilor de molibden și wolfram este marea lor capacitate de a forma, prin reacții de condensare și complexare intermoleculară, *izopolianioni*. De exemplu:



La $\text{pH} < 1,5$ sînt stabile chiar speciile: dodecamolibdat $[\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ respectiv dodecawolframat $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Prin condensarea oxoanionilor de specii diferite rezultă *heteropolianioni*, cum sînt: $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ și alții (v. heteropolianioni).

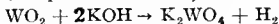
Starea de oxidare(V) nu este caracteristică metalelor din grupa cromului, care formează un număr mic de astfel de compuși cu stabilitate redusă, mai ales la derivații de crom care au caracter oxidant. Cei mai stabili sînt compușii de wolfram. Pe cînd cromul formează o singură halogenură, CrF_5 , solidă, roșie, la molibden se cunosc MoF_5 și MoCl_5 , iar la wolfram toate pentahalogenurile cu excepția iodurii, substanțe hidrolizabile în aer umed. Molibdenul și wolframul formează oxihalogenuri de tipul MOX_3 ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. De asemenea, se cunosc și complecși de tipul $\text{M}^{\text{I}}[\text{MOX}_4]$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$, iar $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ și de tipul $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{MOX}_5]$, unde $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, iar $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$.

Cromul (V) formează *pseudocromați* de tip $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CrO}_4$, unde $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$, iar cu apa oxigenată, *peroxocromați* de tip $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CrO}_8$, roșii, bruni sau galbeni.

În cazul molibdenului și wolframului se cunosc octacianocupleși $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ — roșu, $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ — galben, $\text{H}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — cristale galbene stabile în aer și $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{WF}_8]$.

Starea de oxidare (IV) generează un număr mic de combinații, foarte variat colorate în culori închise, cu stabilitate redusă, mai ales în cazul cromului ai cărui compuși se comportă ca oxidanți. Dioxizii CrO_2 , MoO_2 , WO_2 au structură de tip rutil și sînt pulberi negre-cenușii, greu solubile în apă,

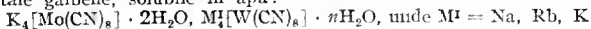
cu caracter amfoter, care, topite cu hidroxizi sau carbonați alcalini, trec în cromăți, molibdați, respectiv wolframați :



La crom se cunoaște un hidrat, $\text{CrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, brun, nestabil, oxidant, hidrolizabil cu apa.

Dintre halogenuri, cromul formează numai tetrafluorura (CrF_4 — pulbere brună) și tetraclorura (CrCl_4 — gaz galben), hidrolizabile cu apa ; molibdenul, de asemenea, generează numai tetraclorura (MoCl_4 — pudră brună) și tetrabromura (MoBr_4 — ace negre), pe cînd wolframul generează toate tetrahalogenurile, cu excepția bromurii, substanțe brun-negre. Toate tetrahalogenurile acestor elemente hidrolizează cu apa.

Molibdenul și wolframul formează disulfuri stabile : MoS_2 — neagră, WS_2 — cenușie, cea de molibden fiind solubilă în polisulfură de amoniu, rezultînd $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. De asemenea, aceste două elemente formează octacianuri, cristale galbene, solubile în apă :



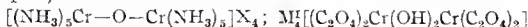
Starea de oxidare (III) este importantă și cea mai stabilă pentru crom, ea nefiind caracteristică pentru molibden și wolfram, cărora le corespund un mic număr de combinații. Compușii de crom (III) sînt foarte stabili în aer uscat. Spre deosebire de starea solidă, cînd se prezintă foarte variat colorați în galben, portocaliu, roșu, brun, verde, albastru, violet, în soluții apoase este prezent ionul $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ care le colorează în violet. Sărurile solubile hidrolizează mai intens decît cele de crom (II). Sub multe aspecte, compușii de crom (III) se aseamănă cu cei de aluminiu și fier (III). Cromul formează un oxid verde Cr_2O_3 , greu fuzibil (p.t. 2437°C), cu duritatea comparabilă cu a corindonului, precum și hidrați $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 3, 2, 1$, trihidratul fiind considerat ca hidroxid, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, precipitat verde gelatinos, amfoter. Prin topire cu oxizi metalici de tip MO rezultă spineli $\text{MO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (cromiți).

Se cunosc toate trihalogenurile teoretice anhidre CrX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) și hexahidrații (cu excepția iodurii), care de fapt sînt aquacomplecși $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$; ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) de culoare verde, care prezintă fenomenul de izomerie de hidratare. În interacțiune cu sărurile alcaline rezultă halogenosăruri de tip $\text{M}'[\text{CrF}_4]$, $\text{M}'_3[\text{CrX}_6]$, unde $X = \text{F}, \text{Cl}$.

Sulfura cromului, Cr_2S_3 , nu se poate obține decît pe cale uscată, deoarece se descompune hidrolitic. Dintre sărurile oxoacizilor se menționează : azotații, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 12, 9, 7, 4, 5, 3$, solubili în apă, sulfatul anhidru, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, roșu-violet, greu solubil în apă și cristalo-hidrații săi cu 18, 17, 15, 14, 12, 9, 6, 3 molecule de apă, care generează alauni $\text{M}'\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{M}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ — octaedrii de culoare violetă.

Cromul (III) are o capacitate remarcabilă de a genera combinații complexe clasice de tip Werner-Miolati, mono- sau polinucleare, omogene și mixte, în special cu număr de coordinare șase, cu liganzi anorganici ionici (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , OH^- etc.) sau neutri (H_2O , NH_3 , CO , NO), precum și cu liganzi organici (py, monoamine, acizi monocarboxilici etc.). Dintre aceștia amintim : hexaamminele $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Y}_3$ — galben-portocalii ; trietilendiaminele $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Y}_3$ — galbene ; halogenurile de hexaaquacrom (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Y}_3$ — violet ; aquapentaamminele

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Y}_3$ — portocalii; diaquatetraamminele $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Y}_3$ — roșii; acidopentaamminele $[\text{CrX}(\text{NH}_3)_5]\text{Y}_3$ — roșii la violet; diacidotetraamminele $[\text{CrX}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Y}$ — verzi; triacidotetraamminele $[\text{CrX}_3(\text{NH}_3)_3]$ — verzi, cum sînt cele de tip Reinecke $\text{M}^+[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$, — verzi; hexaacidosărurile $\text{M}^+[\text{CrX}_6]$, cum sînt $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ — galbenă, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — roșic, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ — verde, chelatul $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, ori complexii dinucleari:



Combinările de molibden și wolfram (III) nu sînt caracteristice și sînt puțin numeroase. Cele de molibden (III) au stabilitate mijlocie și caracter reducător, fiind foarte variat colorate de la galben, roz, roșu, purpuriu, verde, brun, violet la cenușiu sau negru. Se cunosc trihalogenurile MoX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), relativ stabile, precum și oxihalogenurile de molibden, $\text{MoOCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și $\text{MoOBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, solubile în apă, oxidabile în aer, cu caracter reducător și complexii $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$, $\text{M}^+[\text{MoF}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dintre puținele combinații de wolfram (III) se menționează $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ — galben-verde, solubil în apă și oxidabil în aer și $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Br}_9]$ asemănător.

Starea de oxidare (II), de asemenea, nu este caracteristică acestor metale, care formează un număr mic de combinații cu stabilități reduse, mai ales cele de crom (II), care se oxidează ușor în aer. Dintre ele, numai cromul formează dihalogenuri simple, de tip CrX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) pe cînd molibdenul și wolframul generează numai clusteri de tip: $[\text{Mo}_6\text{X}_8]\text{X}_4$ și $[\text{W}_6\text{X}_8]\text{X}_4$, unde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$.

Ionul de Cr^{2+} în soluții acide, în general, este albastru și poate fi precipitat sub formă de hidroxid bazic $\text{Cr}(\text{OH})_2$, ușor oxidabil în aer la $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Dealtfel toți compușii de crom (II) sînt extrem de nestabili, asemănîndu-se cu cei de fier (II), față de care au caracter mai reducător. De exemplu, CrCl_2 reduce KMnO_4 , sărurile de aur, platină etc. Dihalogenurile absorb amoniac și se transformă în hexaammine de tip $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) — albastre sau verzi, iar CrCl_2 cu oxigenul trece în CrOCl_2 . Se cunoaște un sulfat, $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, izomorf cu cel de fier (II).

Complecși în stări de oxidare joase. Cromul, molibdenul și wolframul pot forma numeroși complecși în stări de oxidare joase: (+I), (0) sau (−II), din clasa metalcarbonililor și a derivaților lor, precum și complecși cu liganzi organici olefinici, alilici, ciclopentadienilici și alții. Dintre aceștia se menționează:

— *metalcarbonili și anioni metalcarbonilici*: $\text{M}(\text{CO})_6$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}(\text{CO})_5^-$, $\text{M}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$, $\text{M}_3(\text{CO})_{14}^{3-}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$;

— *derivați ai metalcarbonililor, hidruri și anioni ai hidrurilor metalcarbonilice*: $[\text{M}(\text{CO})_4\text{py}_2]$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $[\text{M}(\text{CO})_3\text{py}_3]$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $-\text{HCr}(\text{CO})_5$, $\text{HCr}_2(\text{CO})_{10}^-$, $\text{HfCr}(\text{CO})_{10}^-$; $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2]$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; (v. metalcarbonili și derivați);

— *complecși π -olefinici, cu butadiena și π -alilici*:

$[(\pi\text{-olefină})\text{M}(\text{CO})_4]$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $[(\pi-\text{C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_4]$;

$[(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)]$;

— *complecși π -ciclopentadienilici*: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ —
 $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{R})(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$, iar $\text{R} = \text{alchil}$;
 — *complecși π -arenmetalcarbunilici* cu: benzenul $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3]$;
 $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$; cu cicloheptadiena: $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]$;
 $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; cu cicloheptatriena: $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$;
 cu ciclooctatetraena: $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$;
 $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{M}(\text{CO})_2\text{X}]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$.

În figura 11.8 se prezintă structura unor astfel de compuși coordina-
 tivi.

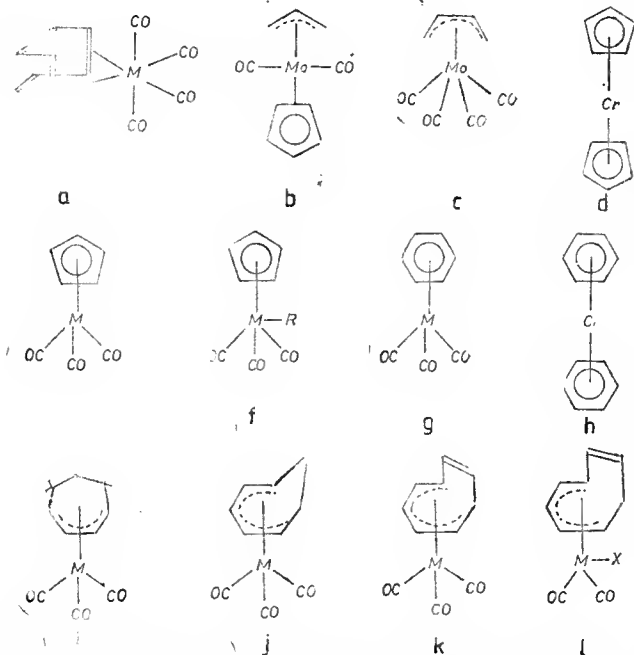


Fig. 11.8. Structura unor complecși ai metalelor din grupa cromului cu liganzi organici:

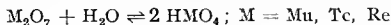
a — $[(\pi\text{-olefină})\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; b — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$;
 c — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3]$; d — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$; e — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$;
 f — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{R})(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{R} = \text{alchil}$; g — $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$;
 h — $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$; i — $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; j — $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3]$;
 $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; k — $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; l — $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{M}(\text{CO})_2\text{X}]$;
 $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$.

11.9. Combinațiile manganului, tehneciului și reniului

Metalele din grupa manganului au structura învelișului electronic exterior de tip $(n-1)d^5ns^2$ și prezintă stări de oxidare de la (0) la (VII). Dacă pentru mangan starea de oxidare caracteristică este (II), tehneciul și reniul, care se aseamănă chimic și se deosebesc mult de mangan, au ca stări de oxidare caracteristice (IV) și (VII), compușii de reniu fiind mai stabili decât cei de mangan corespunzători. Tehneciul și reniul (V) și (VI) se remarcă prin instabilitatea compușilor lor în soluții apoase. Singura heptahalogenură cunoscută este ReF_7 . În schimb, hexafluoruri și hexacloruri se întâlnesc atât la reniu cât și la tehneciul. Dintre aceste metale, reniul este singurul care formează pentahalogenuri ReX_5 , cu excepția iodurii. În general, halogenurile în stări de oxidare superioare au legături covalente, sînt ușor volatile, se dizolvă în solvenți organici, iar în contact cu apă hidrolizează.

Starea de oxidare (VII). Spre deosebire de mangan, apt să furnizeze un număr mic de combinații, la care nu se cunoaște cationul Mn^{7+} ci numai anionul MnO_4^- violet, chiar în soluții apoase, stabil, cu caracter oxidant, tehneciul și reniul formează un număr mai mare de compuși mai stabili decât cei de mangan (VII), conținând anioni TcO_4^- respectiv ReO_4^- incolori, relativ stabili, cu caracter oxidant, la reniu existînd chiar cationul Re^{7+} , în ReF_7 .

Oxizii lor, Mn_2O_7 — cristale de culoare verde închis, stabile sub -5°C , Tc_2O_7 și Re_2O_7 — cristale galbene higroscopice, volatile, se comportă ca anhidride acide, cu apa formînd oxoacizii corespunzători:

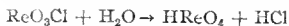


Mn_2O_7 topit trece într-un lichid roșu-inchis care se descompune la 10°C în MnO_2 și O_3 .

Acidul permanganic, HMnO_4 și *acidul perrenic*, HReO_4 sînt stabili numai în soluții apoase, neputînd fi izolați în stare liberă, pe cînd *acidul pertehnetic*, HTcO_4 , se poate izola sub formă de cristale roșii, higroscopice. Toți acești compuși sînt acizi tari și de la ei derivă săruri oxigenate, denumite: *permanganafi*, M^+MnO_4^- — de culoare purpurie, izomorfi cu perchlorati, ușor solubili în apă pe care o colorează în violet; *perrenici*, M^+ReO_4^- — substanțe cristaline puternic oxidante, cu stabilitate mai mică decât a permanganafilor și *perrenafi*, M^+ReO_4^- — substanțe cristaline incolore, mai stabile, mai puțin solubile în apă și mai puțin oxidante decât permanganafi.

Lipsite de capacitatea de a forma heptahalogenuri, cu excepția ReCl_7 , substanță solidă de culoare galben-deschis, metalele din grupa manganului generează oxihalogenuri de tipul MO_3X . Spre deosebire de mangan, la care nu se cunoaște decât derivatul cu clor, MnO_3Cl , extrem de volatil, la tehneciul s-au preparat compuși cu fluor (TcO_3F) și clor (TcO_3Cl) — substanțe solide de culoare galbenă, respectiv incolore, la reniu s-au sintetizat toți derivații halogenilor cu excepția iodurii: ReO_3F — pulbere galbenă, ReO_3Cl — lichid incolor și ReO_3Br — pulbere albă.

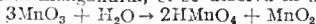
Caracterul chimic al acestor oxihalogenuri este dominat de tendința de a hidroliza în contact cu apa. De exemplu, oxihalogenurile de reniu se transformă în acid perrenic și acid halogenat, motiv pentru care fumegă în aer umed:



La reniu, se mai cunosc și alte tipuri de oxihalogenuri, cum sînt: ReOF_6 — cristale crem și ReO_2F_3 — pulbere galbenă.

Tehnețiul și reniul formează sulfuri: Tc_2S_7 — pulbere brun-închisă, greu solubilă în apă, care se oxidează cu apa oxigenată în mediu alcalin, dînd pertehnetati și Re_2S_7 — pulbere brun-închisă, greu solubilă în apă. Ambele sulfuri se reduc la cald, în atmosferă de hidrogen molecular.

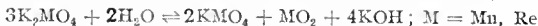
Starea de oxidare (VI) nu este reprezentativă pentru aceste elemente. Cele mai importante combinații sînt trioxizii: MnO_3 — de culoare roșie, TcO_3 — substanță solidă, purpurie, volatilă și ReO_3 — cristale roșii strălucitoare stabile în aer, care la 110°C trec în Re_2O_7 . Acești oxizi au caracter acid. În cazul manganului, el se dizolvă în apă formînd:



iar trioxidul de reniu, inert din punct de vedere chimic, greu solubil în apă și HCl , fiert cu hidroxizi alcalini, se transformă în metaperrenati și reniți:



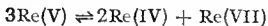
Deși nu s-au izolat oxoacizi de tipul H_2MO_4 , se cunosc săruri denumite *manganati* M_2MnO_4 respectiv *renati* M_2ReO_4 . Spre deosebire de manganati, substanțe solide de culoare verde cu caracter oxidant, renatii nu au fost izolați în stare solidă, existînd numai în soluție apoasă. Și unii și alții sînt instabili și disproporționează în soluții apoase, conform reacției:



Spre deosebire de mangan, tehnețiul și reniul formează hexafluoruri (TcF_6 și ReF_6 — cristale galbene) și hexacloruri (TcCl_6 — verde, volatil, și ReCl_6 — roșie-brună). Cele de tehnețiu hidrolizează cu apa formînd $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ și TeO_4^{2-} , pe cînd cele de reniu, prin hidroliză, se transformă în HReO_4 și ReO_2 .

Se cunosc oxilnorurile TcOF_4 , ReO_2F_2 și ReOF_4 , precum și $\text{M}_2[\text{ReF}_6]$.

Starea de oxidare (V) este, de asemenea, necaracteristică elementelor din grupa manganului, care formează un număr redus de combinații. Spre deosebire de mangan care nu formează cation Mn^{5+} , la tehnețiu și reniu se cunosc cationi Tc^{5+} în TcF_5 — substanță solidă, galbenă, mai stabilă ca ReF_5 și cationi de Re^{5+} în ReX_5 ($\text{X} = \text{F, Cl, Br}$) — de culoare verde sau neagră. De asemenea, se cunosc oxihalogenuri de tip TcOX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) — substanțe bruie care sublimază și hidrolizează trecînd în $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, precum și oxihalogenuri de reniu: ReOF_3 , ReOCl_3 și $\text{M}_2[\text{ReOCl}_5]$ — cristale galben-verzui. În general, compuşii de reniu (V) sînt stabili în mediu acid $\sim 8\text{N}$, se oxidează în aer la reniu (VII), iar cu apa disproporționează ușor:



Cele mai importante combinații ale manganului (V) sînt de tip $M^I[MnF_6]$, unde $M = K, Na$ — cristale galbene, ușor hidrolizabile în apă rece și *hipomanganatii* anhidri de tip $M^I_2MnO_4$ — cristale albastre sau verzi, stabile în aer uscat, care se descompun în soluții diluate (mediu alcalin), conform reacției:



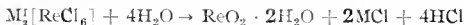
Reniul este singurul element din grupă care formează un oxid Re_2O_5 — de culoare albastră, puțin solubil în apă, amfoter, M^IReO_3 — cu stabilitate redusă și complecși de tipul $M^I_2[ReO_2(CN)_4]$, ușor solubile în apă.

Starea de oxidare (IV) Dintre puținele combinații cunoscute la mangan (IV), cea mai stabilă este MnO_2 -*piroluzita*, pulbere neagră cu caracter amfoter, cu proprietăți oxidante, reducătoare și catalitice. Proaspăt preparat prin precipitare sau prin hidroliza sărurilor de mangan (IV), formează un oxid hidratat $MnO_2 \cdot xH_2O$, care reacționează cu hidroxizii alcalini formînd *manganifi* de tipul $M^I_2Mn_nO_{2n+1}$, unde $n = 1, 2, 3, 5, 7$, iar $M^I = Na, K, NH_4$, cum sînt $M^I_2Mn_2O_5$, $M^I_2Mn_3O_7$, $M^I_2Mn_5O_{11}$. În general, ionul de Mn^{4+} este foarte instabil, în apă hidrolizînd la $MnO_2 \cdot xH_2O$. Singura halogenură izolabilă în stare solidă în mediul ambiant este MnF_4 — de culoare albastră, extrem de reactivă și cu proprietăți oxidante în stare solidă și în soluție. Tetraclorura de mangan, $MnCl_4$, se prezintă sub formă de cristale brun-roșii, care se descompun peste $-10^\circ C$ în $MnCl_2$ și Cl_2 . În opoziție cu acestea, acidosărurile de tip $M^I_2[MnX_6]$, unde $X = F, Cl, CN$, sînt mai stabile.

La manganul (IV) se mai cunoaște o disulfură, MnS_2 — pulbere amorfă roșie, stabilă în aer uscat și sulfatul $Mn(SO_4)_2$ — cristale negre, hidrolizabile în soluții apoase.

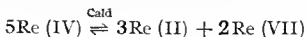
Tehnețiul în stare de oxidare (IV) generează cele mai stabile combinații ale sale, care se remarcă prin caracter oxidant. Dintre ele, mai importante sînt: dioxidul, TeO_2 — pulbere neagră, amfoter, $TeCl_4$ — cristale roșii și $M^I_2[TeX_6]$, unde $X = F, Cl, Br, I$ — cristale galbene, hidrolizabile în contact cu apa.

Reniul (IV) formează cele mai numeroase și stabile combinații ale sale, mai stabile ca ale manganului (IV), care, spre deosebire de mangan (IV), trec ușor în compuși ai reniului (VII), chiar prin oxidare cu aerul în mediu alcalin. Dioxidul de reniu, ReO_2 — pulbere neagră-brună, nevolatilă, cu proprietăți amfotere, încălzit în aer se oxidează la Re_2O_7 , spre deosebire de MnO_2 care trece în MnO . Prin hidroliza apoasă a compușilor de reniu (IV) se obține dioxidul hidratat: $ReO_2 \cdot 2H_2O$ — pulbere neagră, stabilă în lipsa oxigenului:

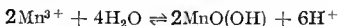


Dioxidul hidratat la cald, în vid, disproporționează în Re_2O_7 și Re , iar în aer trece în Re_2O_7 . Oxidanții puternici (HNO_3, H_2O_2) îl transformă în $HReO_4$. Cu excepția clorului, formează tetrahalogenuri simple, ReX_4 , cu toți halogenii, derivatul cu clor fiind un compus de tip cluster, Re_3Cl_{12} de culoare neagră. De asemenea, formează acidocomplecși de tipul

$M_2^I[ReX_6]$, cu toți halogenii, care hidrolizează în contact cu apa, iar la cald disproporționează conform schemei generale:



Starea de oxidare (III). Manganul (III) formează numeroase combinații, care, sub multe aspecte, se aseamănă cu cele de fier (III). În general, cationul de Mn^{3+} este instabil, oxidat, cu tendință de complexare, iar în apă hidrolizează ușor trecând în $MnO(OH)$, care ulterior disproporționează în MnO_2 și $Mn(OH)_2$:



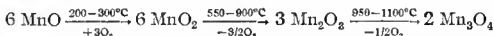
Mn_2O_3 — brun-negru, are caracter amfoter, este solubil în HF, iar cu acizii minerali diluați disproporționează:



Oxidul hidratat $Mn_2O_3 \cdot H_2O \sim 2MnO(OH)$ — precipitat cenușiu rezultat prin hidroliza compușilor de mangan (III), topit cu oxizi de metal (II) formează spineli de tipul $M^uMn_2O_4$. Sub acțiunea acizilor minerali diluați, disproporționează întocmai ca oxidul anhidru. Dintre trihalogenuri, se cunosc fluorura MnF_3 — cristale roșii, solubile în apă și clorura $MnCl_3$ — brună foarte instabilă, care se descompune la $-40^\circ C$, precum și în contact cu urmele de apă. De asemenea, se cunosc halogenocomplecși $M_2^I[MnX_5]$ și $M_2^I[MnX_6]$, unde $X = F, Cl$. Manganul (III) mai formează un sulfat anhidru $Mn_2(SO_4)_3$ — cristale verzi-închise, higroscopice, foarte stabile în aer uscat, care generează *alauni* de tipul $M^r Mn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde $M^r = Na, K, Rb, Tl$ — cristale roșii, ușor deshidratate și unele combinații complexe. Dintre acestea se menționează cele de tip $M_2^I[Mn(CN)_6]$, unde $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$ — cristale roșii-închise, izomorfe cu $K_3[Fe(CN)_6]$, stabile în aer uscat, hidrolizabile în contact cu umiditatea la $Mn_2O_3 \cdot H_2O$; $M_2^I[Mn(C_2O_4)_3]$ — cristale roșii-purpurii, solubile în apă și stabile la întuneric și chelatul $[Mn(acac)_3]$ — cristale negre-strălucitoare.

La tehnefin (III) se cunosc oxidul amfoter Tc_2O_3 și clusterii Tc_3Cl_9 și $[Tc_3Cl_{12}]^{3-}$. Spre deosebire de manganul (III), reniul (III) formează combinații mai stabile, cu tendință mai mică de disproporționare și capacitate accentuată de complexare și de oxidare în mediu alcalin. Sub unele aspecte se aseamănă și ele cu cele de fier (III). Astfel, compuși de reniu (III) în reacție cu $K_4[Fe(CN)_6]$ dau o colorație albastră, iar cu KSCN se colorează în roșu intens. Cei mai importanți compuși sînt: $Re_2O_3 \cdot nH_2O$ de culoare neagră, amfoter, insolubil în apă și trimerii Re_3X_9 , unde $X = Cl, Br, I$, în realitate compuși din grupa clusterilor, stabili în aer uscat, hidrolizabili în contact cu apa. Se cunosc sărurile complexe de tipul: $M_2^I[Re_3X_{12}]$, $M_2^I[Re_3X_{11}]$, $M^r[Re_3X_{10}]$, unde $M^r = K, Rb, Cs$ — cristale trigonale, roșii, puțin solubile în apă și acizii: $H[Re_3Cl_{10}]$, $H[Re_3Br_{10}]$. Recent, a fost obținut un cluster tetranuclear de carbonil-fluororeniu $[Re(CO)_3F]_4 \cdot 4H_2O$. De asemenea, se cunosc și compuși metalorganici de tipul $[(\pi-C_5H_5)ReH]$, $[ReH_3(PPh_3)_4]$.

Starea de oxidare (II). Dacă la tehnetiū și reniu starea de oxidare (II) nu este importantă, la mangan ea este caracteristică și bine reprezentată printr-un număr mare de compuși de culoare roz, cu stabilitate mare și caracter foarte bazic. Unele combinații (hidroxidul, carbonatul, oxalatul, fosfatul) se aseamănă cu cele de magneziu, altele (sulfatul, hexacianomanganul (II)) cu cele de fier (II). Oxidul, MnO — cristale verzi, greu solubile în apă, cu caracter bazic, prin calcinare se transformă succesiv în următorii oxizi:



Dihalogenurile, MnX_2 — de culoare roz, sînt delicvescente și ușor solubile în apă, cu excepția fluorurii, greu solubilă în apă, dar hidrolizabilă. Se cunosc halogenocomplecși de tipul: $\text{M}_2^+[\text{MnX}_4]$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ și $\text{M}_4^+[\text{MnX}_6]$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Dintre sărurile solubile ale oxoacizilor se menționează: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ — cristale alb-roz și $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — cristale incolor, MnSO_4 — pulbere albă cu gust amar, hidrații $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, unde $n = 1, 2, 3, 4, 5, 7$ — incolori, iar dintre cele greu solubile: carbonatul MnCO_3 — cristale roz.

Printre combinațiile complexe se numără cele de tip $\text{M}_4^+[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, unde $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$, mai instabile și mai hidrolizabile ca cele de fier (II) și chelații cu acetilacetona $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$, cu benzoilacetona etc.

Reniu în stare de oxidare (II) formează puține combinații, toate de culoare neagră, cu stabilitate mică, printre care se află: $\text{ReO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ReI_2 și ReS . Aceasta din urmă se oxidează în aer umed, conform reacției:



Complecși în stări de oxidare joase. Manganul, tehnetiul și reniul formează complecși în stări de oxidare joase (0), din grupa metacarbonililor și a derivaților lor, substituiți mai ales cu liganzi organici. Dintre compușii corespunzători stării de oxidare (0) se menționează metacarbonilii: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{MnCo}(\text{CO})_9$. În stări de oxidare scăzute se află și anionii $\text{MnCr}(\text{CO})_{10}^-$, $\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_{12}^-$ precum și cationii metacarbonilici: $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, $\text{Tc}(\text{CO})_5^+$, $\text{Re}(\text{CO})_5^+$, $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{PPH}_3)_2]^+$, hidrurile metacarbonilice: $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{HTc}(\text{CO})_5$, $\text{HRe}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Mn}(\text{CO})_8$, $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$, $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$ și halogenurile metacarbonilice: $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$, $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{X}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $[\text{Tc}(\text{CO})_4\text{X}]_2$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{X}]_2$.

Dintre complecșii metacarbonilici substituiți cu liganzi organici, în care metalul se află în stări de oxidare joase (I) sau (0), se menționează:

- complecși π -olefinici: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]$, $[(\pi\text{-olefină})\text{Mn}(\text{CO})_2]$;
- complecși ciclopentadienilici: $[\text{Mn}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Tc}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$;
- ciclopentadienilmetalbenzenici: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)]$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)]$.

În figura 11.9 se prezintă structura unor complecși metalorganici;

- complecși carboranici: $1 - [\text{Mn}(\text{CO})_5] - 10 - \text{CH}_3 - 1,10 - (\pi\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_6)$, $[(\pi\text{-MeC}_2\text{B}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (fig. 11.10) și $[(\pi\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{Re}(\text{CO})_3)]^-$ (fig. 11.11).

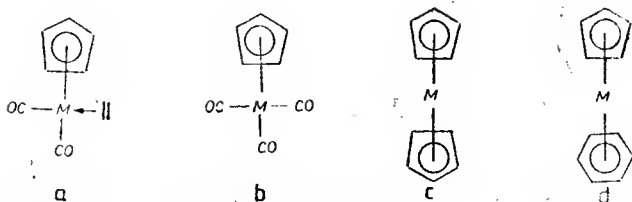


Fig. 11.9. Structura unor complecși ai metalelor din grupa manganului cu liganzi organici:
 a - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_6\text{H}_4)]$; M = Mn, Tc, Re; b - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$; M = Mn, Tc, Re; c - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$; M = Mn, Tc; d - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)]$; M = Mn, Re.

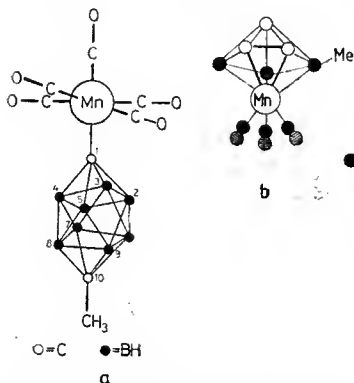


Fig. 11.10. Structura carboranilor de mangan:

- a - $1\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_4]\text{-}10\text{-CH}_3\text{-}1,10\text{-}(\pi\text{-C}_5\text{B}_4\text{H}_8)$;
 b - $[(\pi\text{-MeC}_5\text{B}_4\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]$.

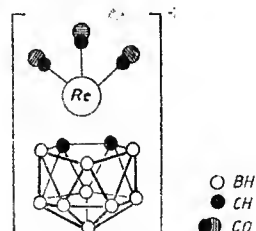
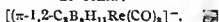


Fig. [11.11. Structura carboranului de reniu:



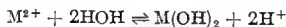
11.10. Triada fierului

Triada fierului se compune din fier, cobalt și nichel, metale aparținând primei serii de elemente tranzitionale $3d$, având structurile învelișurilor electronice exterioare: $3d^6 4s^2$, $3d^7 4s^2$ respectiv $3d^8 4s^2$. Deși se află în grupa VIII B, în mod obișnuit ele formează combinații în stările de oxidare (II) și (III), în unele cazuri, speciale, fiind cunoscute și stări de oxidare joase (-I), (0) și (I) sau înalte (IV), în cazul fierului chiar (VI), stabilizate grație unor compuși coordinativi. Astfel, pe când fierul poate

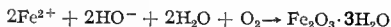
trece în oxoanioni FeO_4^{2-} foarte instabili, cu caracter oxidant mai puternic ca MnO_4^{2-} , la cobalt și nichel nu se cunosc astfel de oxoanioni.

Starea de oxidare (II) este caracteristică cobaltului și nichelului, pe cînd starea de oxidare (III) este reprezentativă pentru fier și pentru cobalt (în complecși), cînd aceste elemente formează cele mai stabile combinații. În particular, tendința de a geuera complecși este mai mare la cobalt și la nichel decît la fier. Elementele din triada fierului au caracter metalic accentuat, asemănîndu-se între ele, mai ales fierul (II) cu cobaltul (II), nichelul (II) precum și cu manganul (II), deși sub multe aspecte chimia lor este diferită. De asemenea, fierul (III) are unele asemănări cu aluminiul (III).

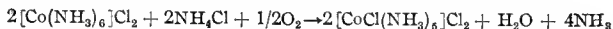
Starea de oxidare (II). Fierul, cobaltul și nichelul formează numeroase combinații în starea de oxidare (II), care este reprezentativă numai pentru cobalt și nichel. În stare solidă sărurile de fier (II), în majoritate, sînt colorate în alb-gălbui sau verzui, cele de cobalt (II) în roz sau roșu, iar cele de nichel (II) în galben sau verde. În soluții apoase, ca dealtfel și în cristalohidrați, cationii de Fe^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} sînt hexahidratați și colorați: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ *verde*, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ *roz* și $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ *verde*. Majoritatea sărurilor acizilor tari sînt solubile în apă și hidrolizează, prezentînd caracter acid:



Dintre ionii în stare de oxidare (II) ai acestor elemente, cei de fier, Fe^{2+} , au cea mai mică stabilitate, oxidîndu-se ușor chiar cu oxigenul din aer, mai ales în mediu alcalin:



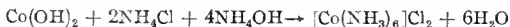
Din această cauză, sărurile de fier (II) manifestă caracter reducător în mediu alcalin. În prezență de agenți oxidanți puternici (KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , Cl_2), pot fi oxidate și în mediu acid. Comparativ cu acesta, ionul de cobalt (II) este mult mai stabil în aer. În schimb, combinațiile complexe de cobalt (II) au stabilitate redusă, oxidîndu-se ușor chiar cu oxigenul din aer, la compuși complecși corespunzători cobaltului (III):



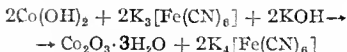
Ionii de nichel (II), de asemenea, sînt stabili în aer, iar pentru oxidarea lor necesită oxidanți energici, cum este apa de clor în mediu bazic.

Dihidroxizii metalelor din triada fierului, $\text{M}(\text{OH})_2$, sînt substanțe greu solubile în apă și hidroxizi alcalini, ușor solubile în acizi minerali. Ei prezintă caracter bazic și au stabilități diferite. Astfel, dihidroxidul de fier, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, precipitat floconos, alb-gălbui, foarte nestabil, în prezența aerului trece repede într-un precipitat verde-brun de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Spre deosebire de acesta, dihidroxidul de cobalt, $\text{Co}(\text{OH})_2$, care se poate prezenta în două modificații: α -albastră și β -roz, se poate dizolva în soluții foarte concentrate și fierbinți de hidroxizi alcalini, din care separă, la rece, cristale roșii de $\text{Co}(\text{OH})_2$ stabile în aer. În prezența sărurilor de

amoniu și amoniac, acesta se transformă în hexaamină de culoare galbenă :



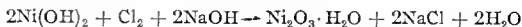
Sub acțiunea unor agenți oxidanți energici, cum sînt apa de clor, H_2O_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ în mediu bazic, dihidroxidul de cobalt se transformă în $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. De exemplu :



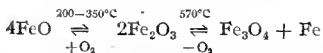
Dihidroxidul de nichel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, precipitat verde voluminos, în timp, separă cristale romboedrice, greu solubile în hidroxizi alcalini, solubile în hidroxid de amoniu, cu formare de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ sau de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, în prezență de săruri de amoniu, cationul $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ conferind soluțiilor apoase culoare albastră :



Fiind cel mai stabil dihidroxid din triadă, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se oxidează uimă sub acțiunea oxidanților energici și în mediu bazic, cînd trece în aquaoxidul de nichel (III) :



Monoxizii de fier (FeO), cobalt (CoO) și nichel (NiO) au structură cubică (tip NaCl), sînt greu solubili în apă și hidroxizi alcalini, ușor solubili în acizi minerali, prezintă caracter bazic și sînt foarte stabili termic, cu excepția FeO , care prin încălzire se transformă treptat în Fe_2O_3 și apoi în Fe_3O_4 :



Spre deosebire de difluoruri, MF_2 ; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, care au structură tetragonală (tip rutil) și sînt greu solubile în apă, celelalte dihalogenuri (FeX_2 , CoX_2 , NiX_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) prezintă rețele stratificate (tip CdI_2 sau CdCl_2), sînt solubile în apă și au tendința de a hidroliza conform reacției :



Din soluții apoase, dihalogenurile separă cristalohidrați, diure care mai importanți sînt hexahidrații, care în realitate sînt aquacomplecși $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, numai difluorurile separă tetrahidrați $\text{MF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Diclorura de cobalt hexahidratată, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prezintă fenomenul de izomerie de hidratare. Pe baza ei, s-au construit higrometre chimice formate din hîrtii de filtru îmbibate cu diclorura de cobalt, care, în funcție de gradul de umiditate al atmosferei, se colorează în albastru în aer uscat și în roz în aer umed. Din soluții apoase, dihalogenurile metalelor din triada fierului separă aquacomplecși cristalini cum sînt cei de fier : $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2$, sau $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

La cobalt (II) și nichel (II), în afară de aquacomplecșii omogeni $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ și $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, s-au izolat și derivații: $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $\text{M}_2^+[\text{CoBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}_4]\text{F}_2$ și $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

În reacție cu hidroxidul de amoniu și în prezența sărurilor de amoniu, dihalogenurile de fier și cobalt se transformă în hexaammine corespunzătoare: $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ — substanțe instabile și hidrolizabile în contact cu apa, respectiv $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ — substanțe de culoare roz, ușor oxidabile chiar cu oxigenul din aer. Dihalogenurile de nichel pot genera o suită de ammine complexe cu numere de coordinare 2, 4 sau 6 și anume: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ — de culoare verde, ușor hidrolizabile; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ — de culoare albastru-deschis și $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ — de culoare albastră.

În amestec cu halogenuri alcaline, dihalogenurile metalelor din triada fierului separă halogenocomplecși de tipul: $\text{M}^+[\text{MX}_3]$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{M}_2^+[\text{MX}_4]$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, sau $\text{M}^+[\text{MX}_6]$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, unde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, iar $\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$.

Metalele din triada fierului, în starea de oxidare (II), dau naștere la două serii de sulfuri, care se găsesc și în natură ca minerale:

— monosulfuri: FeS , CoS și NiS — cristale hexagonale (tip NiAs) de culoare brun-roșie, greu solubile în apă și acizi;

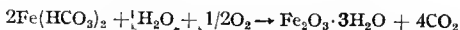
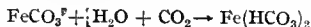
— disulfuri: FeS_2 — *pirita*, CoS_2 și NiS_2 , cu structură cubică de tip pirită (v. fig. 6.16), ale căror rețele cristaline sunt constituite din ioni de M^{2+} și S_2^{2-} , greu solubile în apă și acizi.

Aceste elemente formează numeroase săruri ale oxoacizilor, dintre care cele mai importante sînt:

— *azotații*: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — cristale verzi, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — cristale monocline roșii și $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ — anhidru, pulbere verde-galbenă sau cristalohidrați cu 9, 6, 4, 2 molecule de apă, toți azotații fiind ușor solubili în apă;

— *sulfatii* anhidri ușor solubili în apă: FeSO_4 — pulbere albă, ortorombică, foarte higroscopică, CoSO_4 — cristale hexagonale, roz, higroscopice, NiSO_4 — ortorombic, galben-lămiie și numeroși cristalohidrați. Dintre aceștia, cei mai importanți sînt heptahidrații ușor solubili în apă, cristale monocline, izomorfe cu cele din seria magneziană: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — albastru-verzu denumit „*vitriol verde*”, ușor oxidabil în aer, cu caracter reducător, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — roșu, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — verde smaragd, care în aer este efluorescent devenind verde-deschis și opac;

— *carbonații*, substanțe cristaline romboedrice, izomorfe, greu solubile în apă: FeCO_3 — pulbere albă-strălucitoare, care se oxidează în aer umed, solubilă în apă cu dioxid de carbon, în urma transformării în hidrogenocarbonat solubil, ulterior oxidabil în aer:



$\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — cristale roșii-violet și NiCO_3 — cristale alb-cenușii, antiferomagnetice, care formează hidrați: $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — verde și $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

precum și carbonați complecși de tipul $M_2^I[Ni(CO_3)_2] \cdot nH_2O$ ($M^I = Na, K$), de culoare verde.

Dintre combinațiile complexe ale lor, se remarcă hexacianocomplecșii de tip :

— $M_4^I[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ sau anhidre (ferocianurile), unde $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$ etc, frumos cristalizate și variat colorate (galben, alb-brun-roșietice etc.), cele alcaline solubile în apă, stabile la temperatura ordinară, oxidabile în mediu acid sau neutru ;

În cazul fierului (II), cei mai importanți derivați sînt : $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ — cristale monocline, galbene, cu gust sărat și amar, solubile în apă și $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ — cristale albastre, valoros pigment anorganic, cunoscut sub diferite denumiri : *albastru de fier*, *albastru de Berlin*, *albastru de Prusia*, *albastru de Paris*, sau *albastru Milori* ;

— $M_4^I[Co(CN)_6]$, unde $M^I = Na, K, Ag$ etc., diferit colorați, greu solubili în apă, cu excepția celor cu elementele alcaline ;

— $M_4^I[Ni(CN)_6] \cdot nH_2O$; $M^I = Na, K$ etc., de culoare roșie-portocalie. I.a nichel (II) s-au sintetizat și tetracianonichelati de tipul $M_4^I[Ni(CN)_4]$, de culoare galbenă-portocalie.

Corepunzător hexacianurilor complexe, s-au izolat și acizii :

— $H_4[Fe(CN)_6]$ — cristale cubice, albe, cu caracter de acid tare și proprietăți reducătoare, greu solubile în apă ;

— $H_4[Co(CN)_6]$ — cristale incolore, ușor solubile în apă.

Fierul (II), în general, formează un număr mai restrîns de combinații complexe, decît omologii săi, cele mai importante fiind :

trans— $[FeCl_2(diphos)_2]$, $[Fe(phen)_3]X_2$, $[Fe(CN)_2(phen)_2]$, $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$.

În schimb, cobaltul (II) nu este întrecut de nici un alt ion metalic, în capacitatea de a forma combinații complexe mononucleare și polinucleare, cu liganzi anorganici sau organici, mono- sau polidentati, cu structură octaedrică, tetraedrică sau plan-pătrată. Printre combinațiile hexacoordinate se menționează : $[Co(H_2O)_6]X_2$, $[Co(NH_3)_6]X_2$, unde $X = Cl, Br, I, SCN$; din grupa celor cu structură tetraedrică, derivații de tipul $M_2^I[CoX_4]$; $X = Cl, Br, I, SCN$ etc ; $[Co(NH_3)_4](ReO_4)_2$, $[CoBr_2(PR_3)_2]$ etc. iar dintre complecșii cu structură plan-pătrată, se remarcă : $[Co(Hdiox)_2]$, $[Co(acac)_2]$.

Nichelul (II) formează foarte multe combinații complexe cu structură octaedrică, tetraedrică sau plan-pătrată. De exemplu :

— complecși cu structură octaedrică : $[Ni(NH_3)_6]X_2$; $X = Cl, Br, I, NO_3$; $[Ni(NH_3)_5(H_2O)]X_2$; $[Ni(en)_3]X_2$; $X = Cl, Br, I, NO_3, ClO_4$; $[Ni(dpy)_3]X_2$; $[Ni(phcu)_3]X_2$, în general de culoare albastră sau violet ;

— complecși cu structură tetraedrică : $[Ni(NH_3)_4]X_2$; $X = I, NO_3, CN$; $M_2^I[NiX_4]$; $X = F, Cl, Br$, de culoare albastră ;

— complecși cu structură plan-pătrată : $M_2^I[Ni(CN)_4]$; $[Ni(dmg)_2]$; $[Ni(acac)_2]$; $[Ni\{P(C_2H_5)_3\}_2]Br_2$; $[Ni\{As(C_2H_5)_3\}_2]I_2$ colorați în roșu, galben sau brun.

Starea de oxidare (III). Starea de oxidare (III) este caracteristică numai pentru fier, iar pentru cobalt exclusiv în cazul compușilor coordinați. Spre deosebire de fier care formează numeroase combinații cu stabilitate mare, cobaltul și nichelul generează puține combinații simple în starea de oxidare (III), în general puțin stabile și cu caracter oxidant.

Oxizii de fier (III) și cobalt (III) pot fi clasificați în :

— oxizi anhidri : Fe_2O_3 — *hematita*, pulbere roșie și Co_2O_3 — pulbere cristalină neagră, greu solubile în apă. Se obțin prin calcinarea aquaoxizilor corespunzători, iar derivatul de fier se găsește în stare naturală ;

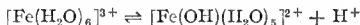
— aquaoxizi : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — precipitat brun-roșcat și $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — pulbere cristalină romboedrică, neagră, greu solubili în apă. Avînd caracter amfoter, se dizolvă în acizi minerali și în hidroxizi alcalini, în acest din urmă caz trecînd în hexahidroxocomplecși solubili de tipul :

$\text{M}_3^+[\text{Fe}(\text{OH})_6]$, care separă pulberi albe cristaline, respectiv în $\text{M}_3^+[\text{Co}(\text{OH})_6]$, care depun cristale roșii-violet. Aquaoxidul de fier se obține prin hidroliza sau prin precipitarea cu hidroxizi alcalini din soluții apoase ce conțin ioni de fier (III), pe cînd derivatul de cobalt rezultă prin oxidarea dihidroxidului cu agenți oxidanți (H_2O_2 , apă de clor etc.);

— oxizi de tip spinel : $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — *magnetit*, cristale cubice, negre, feromagnetice și $\text{Co}_3\text{O}_4 \sim \text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ — cristale octaedrice, negre, paramagnetice, greu solubile în apă și în acizi minerali ;

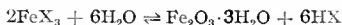
— oxihidroxizi (aquaoxizi cu o singură moleculă de apă) : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim 2\text{FeO}(\text{OH})$, care apare în natură sub mai multe modifi cații : α — $\text{FeO}(\text{OH})$ — *goethitul* sau *limonita*, de culoare galben-brună și γ — $\text{FeO}(\text{OH})$ — *lepidocrocita*, de culoare roșie-închis pînă la brun. Cobaltul formează un singur oxihidroxid : $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim 2\text{CoO}(\text{OH})$ — cristale romboedrice, negre, cu caracter amfoter. În această grupă este reprezentat și nichelul, de către singurul oxid în stare de oxidare (III) : $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim 2\text{NiO}(\text{OH})$ — cristale negre, ce pot apare în trei modifi cații cristaline, stratificate, instabile, cu caracter oxidant.

Sărurile solubile de fier (III), în soluție apoasă, conțin cationul de fier hexahidratat $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, care hidrolizează cu reacție acidă, după mai multe etape, reacția conducînd la separarea de geluri brune de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:



Spre deosebire de fier, care formează trihalogenuri cu toți halogenii, FeX_3 (iodura este un amestec de $2\text{FeI}_3 \cdot \text{FeI}_2$), la cobalt s-a sintetizat numai trifluorura, CoF_3 , iar la nichel nu se cunoaște nici o trihalogenură.

Trifluorurile : FeF_3 — cristale verzi, greu solubile în apă și hidrolizabile, cu caracter oxidant și respectiv, CoF_3 — pulbere cafenie, care fumegă în aer umed și se descompune energic în contact cu apa, au structură aualoagă cu AlCl_3 (intermediară între PdF_3 și ReO_3). În reacție cu fluorurile alcaline formează fluorosăruri de tip : $\text{M}^+[\text{FeF}_4]$, $\text{M}_2^+[\text{FeF}_6]$, respectiv $\text{M}_3^+[\text{CoF}_6]$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$. Celelalte trihalogenuri de fier, triclorura, FeCl_3 și tribromura, FeBr_3 , sub formă de cristale roșu-închis cu structură romboedric stratificată de tip BiI_3 , foarte delievescente, hidrolizează cu apa :



În stare de vapori, FeCl_3 se află dimerizată, Fe_2Cl_6 . Aceste trihalogeuri separă cristalohidrați, formează halogenocomplecși de tipul $\text{M}^+[\text{FeX}_4]$,

$M_3[FeX_6]$, unde $X = Cl, Br$, iar $M = Cs, NH_4, Tl$, cunoscându-se chiar un acid: $H[FeCl_4] \cdot 2H_2O$, sub formă de lame brun-gălbui, deliquescente. În contact cu amoniacul gazos rezultă hexaammine $[Fe(NH_3)_6]X_3$, unde $X = Cl, Br$, roșii-brune, care se descompun în apă. Cobaltul (III) deși nu formează trihalogenuri cu excepția fluorurii, generează hexaammine $[Co(NH_3)_6]X_3$, colorate în galben sau roșu-brun, cu halogenii și alți liganzi monodentați: $X = F, Cl, Br, I, N_3, OH, ClO_3, ClO_4, NO_2$ etc., stabile chiar în soluții, când se conservă uelimitat, iar în mediu acid rezistă la fierbere. Dintre sărurile cu oxoacizii, se menționează sulfatii: $Fe_2(SO_4)_3$ — pulbere alb-gălbuie, și cristalohidrați ai săi cu 12, 10, 9, 7, 6, 4, 3, 1 molecule de apă, puternic hidrolizabili în apă, respectiv $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — cristale albastru-verzui cu stabilitate redusă, care descompune apa cu degajare de oxigen:



Acești sulfatii generează alauni, cristale octaedrice de tip $MFe(SO_4)_{1/2} \cdot 12H_2O$, roz-violacee și $MCo(SO_4)_{1/2} \cdot 12H_2O$, albăstrii, unde $M = K, Rb, Cs, NH_4$. În cazul fierului se cunoaște și $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — cristale ortorombice, violete, solubile în apă.

Fierul (III) formează numeroase combinații complexe, mai ales hexacoordinate. În afară de ammine și halogenocomplecși amintiți, un loc important îl ocupă hexacianoferatii de tip $M_3[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$, unde $M = Li, Na, K, Rb, NH_4$ etc. frumos colorați, cei alcalini solubili în apă. Cei mai importanți sînt: $K_3[Fe(CN)_6]$ — prisme monocline roșii-portocalii, toxici, $Fe_2^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$ — albastru-intens denumit *albastrul de Turnbull* și acidul tare, $H_3[Fe(CN)_6]$ — cristale galben-brune, ușor solubile în apă. De asemenea, se cunosc complecși cu liganzi polidentați cum sînt: $M_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $[Fe(Hdiox)_2(OH)_2]^-$, $[Fe(acac)_3]$, $[Fe(phen)_3]^{3+}$ etc. În cazul fierului (III) se cunosc și câteva combinații complexe tetraedrice cum sînt cele de tip $M[FeX_4]$, unde $X = F, Cl, Br$. Cobaltul (III), de asemenea, formează numeroase combinații complexe stabile, toate hexacoordinate, asemănătoare cu ale cromului (III), cu diverși liganzi anorganici sau organici, mono- sau polidentați. Dintre combinațiile clasice Werner-Mio-latti se menționează: aminele de tip $[Co(NH_3)_6]X_3$ — galbene, $[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$ — roz, $[CoX(NH_3)_5]X_2$, $[CoX_2(NH_3)_4]X$, $[Co(en)_3]X_3$ — galbene, $[Co(NO_2)_2(en)_2]X$, $[Co(NCS)_2(en)_2]X$, acidocomplecși de tip $M_3[Co(CN)_6]$ și $M_3[Co(NO_2)_6]$ — gălbui, precum și numeroși complecși cu α -dioxime $[Co(Hdiox)_2(OH)_2]^-$, cu β -dicetone $[Co(acac)_2(NO_2)_2]^-$, cu tetraammine liniare $[CoX_2(trien)]^+$, cu cele ciclice *trans*- $[CoX_2(cyclam)]^+$, cu porfirina și cu vitamina B_{12} (*cianocobalamina*).

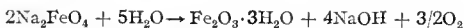
Nichelul (III) formează un număr mic de combinații complexe, printre care se numără: $[NiCl_2(en)_2]X$, unde $X = NO_3, Cl, Br, ClO_4$ de culoare roșie-brun închisă, $[Ni(C_6H_4As(CH_3)_2)_2Cl_2]Cl$ — verde și $[NiX_3\{(C_2H_5)_3P\}_2]$.

Starea de oxidare (IV). Fierul, cobaltul și nichelul pot forma un număr restrîns de combinații în starea de oxidare (IV), cu stabilitate mică și caracter oxidant. În cazul fierului se remarcă compuși în care este prezent anionul FeO_4^{4-} de tipul $M^{II}FeO_4$, unde $M^{II} = Sr, Ba$, de culoare brună și complecși $[FeX_2(diars)_2]X_2$, unde $X = Cl, Br$. Cobaltul este reprezentat de dioxidul $CoO_2 \cdot nH_2O$, puțin stabil, cu caracter net

bazic și proprietăți energic oxidante, de $\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$ izomorf cu $\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$, de $\text{Ba}_2[\text{CoO}_4]$ și de compuși de tip $\text{M}_2^\text{I}\text{CoO}_3$, unde $\text{M}^\text{I} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$.

Nichelul, de asemenea, poate forma nichelați de tip $\text{M}_2^\text{I}\text{Ni}^\text{II}[\text{Ni}^\text{IV}\text{O}_3]_2$, unde $\text{M}^\text{I} = \text{Na}, \text{K}$, ortoperiodați de forma $\text{M}^\text{I}\text{NiIO}_6$, unde $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$, roșii-purpurii și câteva combinații complexe cum sînt cele de tip $\text{M}_2^\text{I}[\text{NiF}_6]$, unde $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, de culoare roșie, instabile în aer și hidrolizabile în contact cu apa, cînd degajă oxigen, și cele de tip $[\text{NiX}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{CH}_3)_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$, unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, de culoare albastră-verzuie.

Starea de oxidare (VI). Fierul este singurul element din triadă care poate realiza compuși în starea de oxidare (VI), în care este prezent anionul FeO_4^{2-} , de tipul $\text{M}_2^\text{I}\text{FeO}_4$; $\text{M}^\text{I} = \text{Na}, \text{K}$, de culoare roșie-purpurie, cu caracter puternic oxidant în mediu acid, instabili în prezența apei, cînd degajă oxigen:



Complecși organometalici. Metalele din triada fierului formează derivați organometalici, în care ele formal, se află în stări de oxidare joase: (0), (-I), (+I), cum sînt metalcarbonilii și derivații de substituție cu liganzi organici, precum și complecși π -olefinici, alilici, ciclopentadienilici etc. Dintre aceștia se menționează:

— *metalcarbonili și derivați mononucleari*: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Co}(\text{CO})_3^{2-}$, $\text{HFe}(\text{CO})_5^+$, $\text{L}_2\text{HFe}(\text{CO})_3^+$, $\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}^+$, $\text{L}_2\text{Co}(\text{CO})_3^+$, $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}_2$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$;

— *metalcarbonili și derivați dinucleari*: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{CoMn}(\text{CO})_9$, $\text{CoRe}(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$, $\text{Ni}_2(\text{CO})_8^{2-}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{I}_2$, $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$, $\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$;

— *metalcarbonili și derivați trinucleari*: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{FeMu}_2(\text{CO})_{14}$, $\text{FeRe}_2(\text{CO})_{14}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^-$, $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}$, $\text{Ni}_3(\text{CO})_8^{2-}$, $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$;

— *metalcarbonili și derivați tetranucleari*: $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{15}$, $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^-$, $\text{H}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}$, $\text{H}_2\text{Ni}_4(\text{CO})_9$;

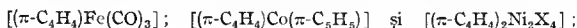
— *metalcarbonili și derivați hexanucleari*: $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Fe}_4\text{Re}_2(\text{CO})_{24}$, $\text{Co}_6(\text{CO})_{13}^-$, $\text{Co}_6(\text{CO})_{14}^-$, $\text{Ni}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ (v. metalcarbonili și derivați);

— *complecși π -olefinici*. Fierul formează cu olefinele monodeutate complecși de tipul $[(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ și $[(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (fig. 11.12), iar nichelul un complex difosfinoetilenic al nichelului (0) cu etilena:

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]$. Cu olefinele bidentate s-au sintetizat complecși: $[(\text{Ciclooctadiena})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, $[(\text{Ciclooctadiena})\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ precum și $[(\text{Ciclooctadienă})_2\text{Ni}]$ (fig. 11.13);

— *complecși π -alilici*: $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{M}]$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}]$; $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ și $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ și $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}]$ (fig. 11.14);

— *complecși cu diene*. Butadiena formează cu carbonilii de fier complecși: $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ și $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)]$, iar cu cei de cobalt, complecși: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Co}(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)]$ și $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4]$ (fig. 11.15). Dintre complecși cu ciclobutadienele, se menționează:



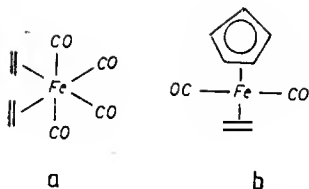


Fig. 11.12. Complecși π -olefinici ai fierului:

- a - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$;
b - $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$.

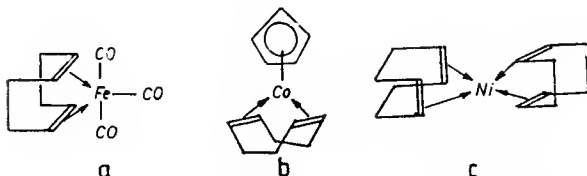


Fig. 11.13. Complecși ai metalelor din triada fierului cu olefine bidentate:

- a - $[(\text{ciclooctadienă})\text{Fe}(\text{CO})_2]$; b - $[(\text{ciclooctadienă})\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$; c - $[(\text{ciclooctadienă})\text{Ni}]$

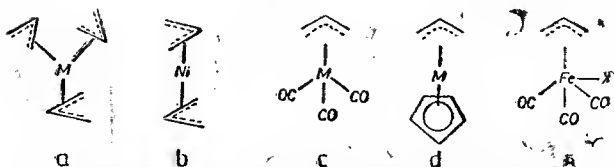


Fig. 11.14. Complecși π -alilici ai metalelor din triada fierului:

- a - $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{M}]$; M = Fe, Co; b - $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}]$; c - $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$; M = Fe, Co;
d - $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$; M = Fe, Co; e - $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}]$.

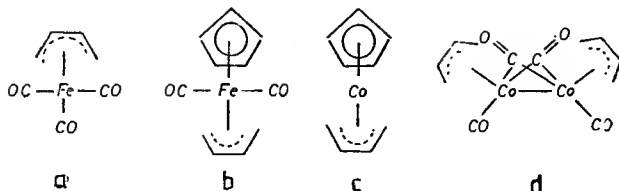


Fig. 11.15. Complecși ai fierului și cobaltului cu diene:

- a - $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_2]$; b - $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$; c - $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$; d - $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4]$.

— *complecși π -ciclopentadienilici*. Fierul, cobaltul și nichelul reacționează cu ciclopentadiena, dând combinații cu caracter aromatic și structură de tip „sandwich”, foarte stabile, denumite *ferocen* $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$; *cobaltocen* $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$; respectiv *nichelocen* $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]$ (fig. 11.16) și complecși micști cu alți liganzi organici, cum ar fi benzenul, ciclohexadienilul etc. De exemplu: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$, unde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_7)]$ (fig. 11.17);

— *complecși π -carboranici*. Fierul și cobaltul formează, cu liganzi carboranici, complecși π deosebiți de interesanți, cum sînt: $(\pi\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Fe}^-$ și $(\pi\text{-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5))$ (fig. 11.18), precum și complecșii: $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10})\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})^{2-}$ și $(\pi\text{-1,2-C}_2\text{B}_7\text{H}_9)_2\text{Co}$ (fig. 11.19).

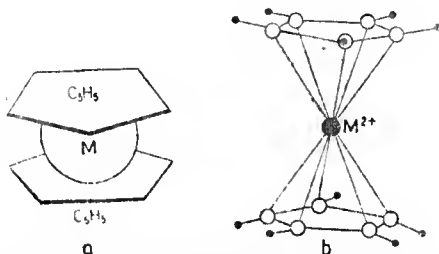


Fig. 11.16. Complecși π -ciclopentadienilici ai metalelor din triada fierului:

a — structura „sandwich” de tip $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; b — localizarea atomilor componenți într-o rețea de acest tip.

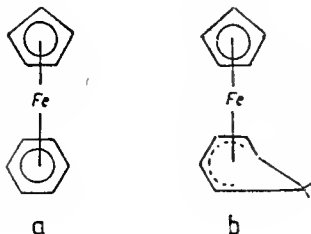
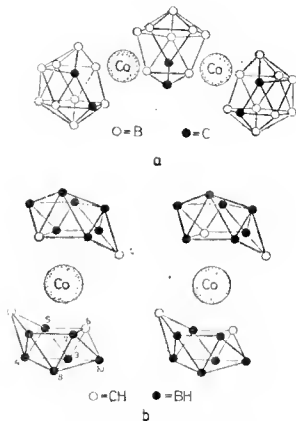
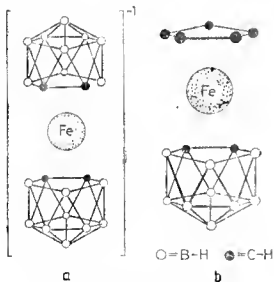


Fig. 11.17. Complecși micști ai metalelor din triada fierului cu alți liganzi organici:

a — complecși de fier și cobalt cu benzenul: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)]$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; b — complexul fierului cu ciclohexadienilul: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_7)]$.



11.11. Combinațiile metalelor platinice

Familia platinei este constituită din șase metale tranziționale situate în seriile 4d și 5d, alcătuint în grupa VIII B două triade: triada paladiului și triada platinei. Structura învelișurilor electronice exterioare ale acestor elemente este:

Triada paladiului:	Ru	Rh	Pd
	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ⁰
Triada platinei:	Os	Ir	Pt
	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹

După cum se observă, dintre metalele platinice, numai osmiul și iridiul prezintă structuri electronice exterioare normale, la celelalte elemente înregistrându-se abateri în succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor d. Ca urmare, la ruteniu, rodiu și platină sunt afectați și orbitalii s cei mai exteriori, în sensul că nu sunt ocupați decât cu câte un singur electron ar, în cazul paladiului, nivelul 5s nu conține nici un electron.

O caracteristică a elementelor platinice este marea lor capacitate de a forma combinații în stări de oxidare foarte variate, cuprinse între (-I) și (VI), în cazul ruteniului și osmiului fiind atinsă chiar starea de oxidare maximă (VIII).

Pentru diada ruteniu-osmiu este caracteristică starea de oxidare (IV), pentru rodiu-iridiu (I), (III) și (IV), iar pentru diada paladiu-platină (II), compuşii lor fiind similari cu cei de nichel (II). Pentru această diadă este frecventă și starea de oxidare (IV), complexii de platină (IV) fiind mai stabili decât cei de paladiu (IV).

Starea de oxidare (II). Cu excepția paladiului și platinei, celelalte elemente platinice formează un număr redus de combinații în această stare de oxidare, în general cu stabilitate mică și de culoare închisă. Cele mai reprezentative sînt: Ru(OH)₂ — un precipitat brun puțin stabil, care se oxidează ușor trecînd în Ru(OH)₃ negru, oxizii OsO și RuO — pulberi de culoare brun-neagră, greu solubile în apă și acizi, dihalogenurile, MX₂ (unde X = Cl, Br, I) — pulberi de culoare brun-închisă sau verzuie (OsI₂, IrCl₂), în general greu solubile în apă, acizi și hidroxizi alcalini, care la încălzire se descompun în elemente și sulfurile: RuS, OsS, RhS, IrS, substanțe solide de culoare cenușiu-închisă, greu solubile în apă și acizi. Printre compuşii coordinativi se remarcă hexacianurile: K₄[Ru(CN)₆] · 3H₂O — cristale incolore puțin solubile în apă, K₄[Os(CN)₆] · 3H₂O — cristale monocline galbene, K₄[Rh(CN)₆] și K₄[Ir(CN)₆] precum și [RuCl₂(PPh₃)₃], [Ru(NH₃)₆]X₂, [Ru(dpy)₂]Cl₂, [RuSO₂(NH₃)₅]Cl₂, [RhPy₆]Cl₂, [Rh{As(C₂H₅)₃}₄]Cl₂ și altele.

Paladiul (II) și platina (II) formează cele mai numeroase și stabile combinații. Printre acestea se numără oxizii PdO și PtO — pulberi cristaline negre, PdO fiind cel mai stabil oxid al paladiului și avînd caracter oxidant, *hidroxizii* Pd(OH)₂ — pulbere roșie-brună cu caracter slab oxidant și Pt(OH)₂ — pulbere neagră, greu solubilă în apă, solubile în

acizi și dihalogenurile PdX_2 (unde $X = F, Cl, Br, I$), de culoare bruuă sau roșie respectiv PtX_2 (unde $X = F, Cl, Br, I$), colorate de la găben-verzui (PtF_2) la verde brun sau negru (PtI_2). În general, dihalogenurile sînt puțin solubile în apă, cu excepția $PdCl_2$ și $PtBr_2$, ușor solubile în hidracizi și halogenuri alcaline cu formare de acidocomplecși de tipul $H_2[MX_4]$ respectiv $M_2^+[MX_4]$, iar cu hidroxidul de amoniu generează tetraammine de tipul $[M(NH_3)_4]X_2$. La încălzire se descompun în elemente.

Diclorura de paladiu ($PdCl_2$)_n — cristale rombeice, descrisă pînă în prezent ca o substanță cu structură catenară constituită din lanțuri duble în care sînt prezente punți de clor, recent s-a stabilit a avea o structură de tip cluster, $PdCl_2$ și $PtCl_2$, în realitate fiind hexameri — Pd_6Cl_{12} respectiv Pt_6Cl_{12} . În particular, diclorura de paladiu — cristale roșii, delievescente, absoarbe monoxidul de carbon trecînd în $[Pd(CO)Cl_2]_2$ — brun.

Compușii coordinativi de paladiu (II) și platină (II) au structură plan-pătrată (dsp^2) cu configurația electronică d^8 , fiind diamagnetici. Cei mai importanți aparțin clasei acidosărurilor de tip $M_2^+[MX_4]$, unde $M = Pd, Pt$; $X = Cl, Br, I, CN, SCN, NO_2$ și din clasa amniuelor de tip $[M(NH_3)_4]X_2$ și a derivaților de tip $[MX_2(NH_3)_4]$, unde $X = Cl, Br, I, OH, NO_2$.

În cercetările de studiere și fundamentare a compușilor coordinativi, un rol important l-au jucat combinațiile complexe de platină (II), printre care se numără: $K_2[PtCl_4]$, $(NH_4)_2[PtCl_4]$, $H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$ — cristale roșii, $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ — cristale galbene, $K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$ — cristale incolore, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ — baza I a lui Reiset, sărurile portocalii ale lui Cossa de tip $M_2^+[PtCl_3(NH_3)]$, sarca lui Cleve $[PtCl(NH_3)_3]$, sarca lui Peyroux *cis*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ — cristale galbene intense, *trans*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ — baza II a lui Reiset, cristale galben-deschis și altele. Soluțiile lor, ca și ale halogenurilor, se reduc cu ușurință cu diferiți agenți chimici, chiar la rece, separînd metalul respectiv.

Starea de oxidare (III) este caracteristică pentru rodii și iridiu, celelalte elemente platinice formînd un număr redus de compuși. Ruteniul, cu excepția hidroxidului $Ru(OH)_3$, a trihalogenurilor RuX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) și a sulfurii Ru_2S_3 , de culoare brun-închisă și stabilitate redusă, formează numeroși complecși stabili. Printre aceștia se află acidosărurile de tip: $M^+[RuX_4]$; $M_2^+[RuX_5]$; $M_2^+[RuX_5(H_2O)]$, $M_2^+[RuX_5(NO)]$, $M_2^+[RuX_6]$, unde $X = F, Cl, Br, I$, iar $M^+ = Na, K, NH_4$; $K_3[Ru(C_2O_4)_3]$, amminele $[Ru(NH_3)_6]X_3$, $[RuX(NH_3)_5]X_2$, $[RuX_2(NH_3)_4]X_3$, $[RuX_3(NH_3)_3]$, precum și complecșii cu etilendiamina $[Ru(en)_3]X_3$, acetilacetona $[Ru(acac)_3]X_3$, de culoare roșie sau portocalie, $[RuCl(OH)(NH_3)_4]Cl$ — numit roșu de ruteniu, folosit ca indicator redox.

Osniul (III) generează un număr mic de compuși, toți de culoare închisă, cum sînt: Os_2O_3 — pulbere brun-închisă, $(OsCl_3)_n$ — cristale brune higroscopice, ușor solubile în apă, $Os(NO_3)_3$ și complecșii: $K_3[OsCl_6]$, $K_2[Os(NO_2)_5]$, $K_2[OsCl_5(NO)]$, $[Os(dipy)_3]^{3+}$.

Rodiul și iridiul formează numeroase combinații simple și complexe stabile, de culoare închisă (verde-roșie-brună la rodii și albastră-verde la iridiu), starea de oxidare (III) fiind caracteristică pentru aceste elemente. Printre combinațiile reprezentative se numără: oxizii (Rh_2O_3 — verde, Ir_2O_3 — albastru-închis), hidroxizii ($Rh(OH)_3$ — galben gelatinos, $Ir(OH)_3$

— verde-măsliniu), trihalogenurile RhX_3 ; $X = F, Cl, Br$, colorate de la roșu la brun, IrX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) — verzi-măslinii, sulfatii: $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, $Ir_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, alaunii: $M^+Rh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $M^+Ir(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde $M = K, Rb, Cs, NH_4$ și sulfurile: Rh_2S_3 , Ir_2S_3 .

Dintre combinațiile complexe, cele mai importante sînt: amminele și acidosaărurile de tipul: $[M(NH_3)_6]X_3$, $[M(H_2O)(NH_3)_5]X_3$, $[MX_3(NH_3)_3]$, unde $X = Cl, Br$; $[MX(NH_3)_5]X_2$, unde $X = Cl, Br, I$; $[M(en)_3]X_3$, $M^+[MX_6]^-$, unde $X = Cl, NO_2, CN$ și altele, în toate cazurile $M = Rh, Ir$. De altfel, combinațiile complexe ale iridiului (III) sînt cele mai stabile combinații complexe ale acestui element.

Paladiul și platina în starea de oxidare (III) formează un număr mic de combinații cu stabilitate redusă. Printre combinațiile simple se menționează: oxidii $Pd_2O_3 \cdot nH_2O$ — pulbere brun-roșcată care explodează la încălzire și $Pt_2O_3 \cdot nH_2O$ — precipitat brun-închis, trifluorura de paladiu, PdF_3 — cristale negre, higroscopice, cu caracter oxidant, singura trihalogenură cunoscută la paladiu și trihalogenurile de platină PtX_3 , unde $X = F, Cl, Br, I$, de culoare verde-închisă. Dintre combinațiile complexe se menționează $M^+[PdCl_5]^-$, unde $M = H, Rb, Cs$; $K_2[PtCl_5]$ și $K[PtCl_4]$.

Starea de oxidare (IV). Pentru aproape toate metalele platinice starea de oxidare (IV) este caracteristică. Dintre ele se remarcă ruteniul și osmiul care formează numeroase combinații simple și complexe stabile în această stare de oxidare. Printre combinațiile simple se menționează: dioxizii RuO_2 și OsO_2 — pulberi de culoare albastră cu structură pătratică de tipul rutil, greu solubile în apă și acizi, dihidrații $MO_2 \cdot 2H_2O$, obținuți prin precipitare și tetrahalogenurile RuF_4 , $RuCl_4$, de culoare brună, covalente, respectiv OsX_4 ($X = F, Cl, Br, I$), de culoare brună sau brun-roșie, care se descompun cu apa, separînd $OsO_2 \cdot 2H_2O$, iar în contact cu halogenuri alcaline formează acidocomplecși de tipul $M^+[OsX_6]^-$, unde $X = Cl, Br$; $M^+ = Na, K, NH_4$. Se cunosc și disulfuri, RuS_2 , OsS_2 , de culoare neagră-cenușie, greu solubile în apă și acizi, solubile în topituri alcaline. Dintre combinațiile complexe se menționează: $K_2[RuX_6]$, unde $X = F, Cl$; $M^+[OsX_6]^-$, unde $X = F, Cl, Br$; $M^+[Ru(C_2O_4)_3]$, $[OsX_2(diars)_2]^{2+}$, $M^+[Cl_3Ru-O-RuCl_3]$ și altele.

Spre deosebire de rodii care formează puține combinații în starea de oxidare (IV), la iridiu se cunosc numeroase combinații, la ambele elemente fiind stabile. Printre compuși de rodii (IV) cei mai importanți sînt: RhO_2 — negru, $RhO_2 \cdot H_2O$ — verde-măsliniu, puțin solubil în apă, dar solubil în acizi și hidroxizi alcalini, singura tetrahalogenură de rodii, RhF_4 — roșie-brună, care sîmblimează la $500^\circ C$, și complexul $K_2[RhF_6]$.

Dintre combinațiile iridiului (IV) se menționează IrO_2 — tetragonal (tip rutil), cristale negre, greu solubile în apă și acizi, $IrO_2 \cdot 2H_2O$ — precipitat albastru, rezultat prin tratarea sărurilor solubile în hidroxizi alcalini, solubil în hidracizi, cu formare de acidocomplecși: $H_2[IrCl_6]$, $H_2[IrBr_6]$, tetrahalogenurile IrX_4 : ($X = F, Cl, Br, I$), care spre deosebire de IrF_4 — lichid galben-uleos ce se descompune în aer și cu apa hidrolizează, celelalte sînt substanțe cristaline brun-negre, higroscopice, hidrolizabile cu apa cu excepția IrI_4 , greu solubilă în apă. Iridiul formează și o disulfură — IrS_2 , brună, greu solubilă în apă. Combinațiile complexe mai

importante sînt de tipul: $M_2^+[IrX_6]$, $X = F, Cl, Br$; $M_2^+[Ir(C_2O_4)_3]$, unde $M^+ = Na, K, NH_4$ și $[IrCl_2(NH_3)_4]Cl_2$. În particular, $(NH_4)_2[IrCl_6]$ se prezintă sub formă de cristale octaedrice de culoare roșie-închisă, solubile în apă fierbinte.

Pentru diada paladiu-platină, alături de starea de oxidare (II) caracteristică este frecventă și starea de oxidare (IV). Paladiul (IV) formează combinații mai stabile ca cele de paladiu (II), cu caracter oxidant și tendință de a trece în paladiu (II). Cele mai reprezentative combinații în această stare de oxidare sînt: $PdO_2 \cdot 2H_2O$ — precipitat roșu-fuchs, solubil în acizi diluați și hidroxizi alcalini concentrați, cu caracter oxidant și PdS_2 — cristale brun-închise. La paladiu (IV) tendința de a forma combinații complexe este așa de mare încît nici nu se cunosc tetrahalogenuri simple. În schimb, el generează acidocomplecși de tipul $H_2[PdX_6]$, $M_2^+[PdCl_6]$, $M_2^+[PdBr_6]$ și hexaamminele de tipul $[Pd(NH_3)_6]X_4$, unde $X = Cl, Br$, iar $M^+ = K, Rb, Cs$ — cristale octaedrice roșii, greu solubile în apă, care la fierbere trec în $M_2^+[PdN_4]$.

Platina (IV) formează combinații numeroase și stabile, complecșii de platină (IV) fiind mai stabili decît cei de paladiu (IV). Printre combinațiile de bază ale platinei în starea de oxidare (IV) se află: $PtO_2 \cdot 3H_2O$ — pulbere galbenă cu caracter amfoter, greu solubilă în apă, solubilă în acid clorhidric cu formare de $H_2[PtCl_6]$, tetrahalogenurile PtX_4 ; $X = F, Cl, Br, I$, colorate de la galben-roșietic la brun-roșietic, solubile în apă, cu excepția PtF_4 care hidrolizează, instabile la încălzire, cînd se descompun în elemente, iar cu halogenurile alcaline formează acidocomplecși de tipul $M_2^+[PtX_6]$, unde $X = Cl, Br, I$. Se cunoaște PtS_2 — pulbere brun-neagră, greu solubilă în apă, solubilă în acid azotic concentrat, apă regălit și polisulfură alcalină și $Pt(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — cristale galbene, solubile în apă. Dintre combinațiile complexe cele mai importante sînt din clasa acidocomplecșilor de tipul $H_2[PtX_6]$, unde $X = Cl, Br, I, OH$ și de tipul $M_2^+[PtX_6]$, unde $X = Cl, Br, I, CN, SCN, OH$, iar $M^+ = Na, K, Rb, Cs, Li, NH_4, Ag$.

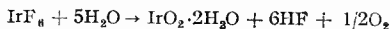
În particular, rețin atenția: acidul hexacloroplatinic, $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ — cristale roșii-bruie, deliquescente, ușor solubile în apă, alcooli și eter, $Na_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ — cristale roșii-portocalii, ușor solubile în apă și sărurile analoage de potasiu și amoniu — cristale galbene, precum și $H_2[Pt(OH)_6]$ și sărurile de tipul $M_2^+[Pt(OH)_6]$, de asemenea cristale galbene. O altă clasă importantă este cea a amminelor și derivaților lor, dintre care se menționează: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$, $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$ etc.

Starea de oxidare (V) nu este caracteristică pentru elementele platine, iar rodiul și paladiul nici nu formează compuși în această stare de oxidare. Printre puținele combinații cunoscute se evidențiază pentafluorurile de ruteniu și osmiu (RuF_5 , OsF_5), nestabile în contact cu apa, capabile să genereze fluorocomplecși în prezența sărurilor alcaline: $Na[RuF_6]$ și $Cs[OsF_6]$.

Starea de oxidare (VI), absentă în cazul paladiului, se înscrie cu cîteva serii de compuși în cazul celorlalte elemente platine și anume:

— hexafluorurile RuF_6 , OsF_6 , IrF_6 și PtF_6 — cristale colorate în

galben sau roșu (PtF_6), cu puncte de topire joase ($34,5^\circ\text{C}$ la OsF_6 și $56,7^\circ\text{C}$ la PtF_6), puternic hidrolizabile în contact cu apa, de exemplu:



— compușii oxigenați: *rutenatii* M_2RuO_4 ; ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) — cristale tetraedrice, verzi-închise, solubile în apă și *osmiații* M_2OsO_4 — cristale octaedrice, violet, care rezultă prin topirea alcalino-oxidantă a di-oxizilor corespunzători:



unde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$.

De la ei se cunosc și derivații complecși de tipul: $\text{M}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{M}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$; $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{NO}_2)_4]$; $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ și $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$.

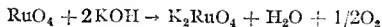
În cazul iridiului (VI) s-au sintetizat trioxidul IrO_3 , oxifluorura IrOF_4 și trisulfura IrS_3 — pulbere cenușie, greu solubilă în acizi, iar în cazul platinei (VI) s-a obținut trioxidul hidratat, $3\text{PtO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — pulbere roșie-brună, solubilă în acizi, puțin stabilă, care se descompune în PtO_2 și oxigen.

Starea de oxidare (VII). Dintre elementele platinice numai ruteniul și osmiul formează compuși în starea de oxidare (VII). La ruteniul se cunosc perrutenatii de tip $\text{M}^+[\text{RuO}_4]$; $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$, cristale tetragonale negre asemănătoare cu permanganatii și perrenatii. La cald, se descompun cu degajare de oxigen, analog cu permanganatii, iar cu hidroxizii alcalini trec în rutenatii, cu degajare de oxigen.



Osmiul formează oxifluorura OsOF_5 .

Starea de oxidare (VIII). Singurele elemente platinice care ating starea de oxidare (VIII) sînt ruteniul și osmiul. În cazul ruteniului se cunoaște tetraoxidul, RuO_4 — cristale romboedrice galben-aurii, p.t. $25,5^\circ\text{C}$, care la cald se descompun cu explozie în RuO_2 și oxigen, iar cu hidroxizii alcalini trec în rutenatii:



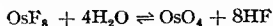
Solubil în apă, RuO_4 are miros de ozon, este toxic, reacționează exploziv cu alcoolul și oxidează acidul clorhidric la clor:



Osmiul poate forma un număr mai mare de compuși în starea de oxidare (VIII). Cel mai important este tetraoxidul, OsO_4 — cristale de culoare galben-închis, p.t. 42°C , foarte volatile, fapt pentru care se purifică prin distilare, cu miros de ridichi alterate, toxic, solubil în apă, alcool, soluția avînd caracter acid. Este un oxidant energetic al acidului clorhidric:



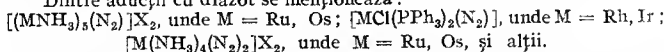
Singura octahalogenură cunoscută la metale este OsF_8 — cristale galbene, p.t. $34,4^\circ\text{C}$, oxidant, atacă pielea și hidrolizează cu apa:



Osmiul mai generează tetrasulfura OsS_4 — precipitat brun-închis, solubil în acid azotic diluat și complecși de tipul $\text{M}_2^+[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ și $\text{M}^+[\text{OsO}_3\text{F}_3]$.

Aducții cu oxigen și azot. Metalele platinice se remarcă și prin capacitatea de a forma numeroși aducți cu oxigenul și azotul. Reactivitatea față de oxigen crește în ordinea: $\text{Os}(0) > \text{Ru}(0)$; $\text{Ir}(0) > \text{Rh}(I)$. Aducții cu dioxidigen sînt complecși micști care conțin liganzi π -donori puternici și liganzi polarizabili. În general, ei sînt de tipul $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2(\text{O}_2)]$, unde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{O}_2)]$; $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{X}(\text{O}_2)]$; $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)]$, unde $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$.

Dintre aducții cu diazot se menționează:

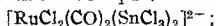


Complecși cu legături metal-metal. Uele metale platinice pot forma clusteri heteronucleari care conțin legături covalente π , respectiv $d_\pi-d_\pi$ între metale. Speciile cu astfel de legături se obțin prin tratarea, de exemplu, a PtCl_2 cu SnCl_2 și fosfine, cînd rezultă, în funcție de condițiile de sinteză, compuși cum sînt: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]_3[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]$; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]_2[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]$; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2]$; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)]$.

Un caz interesant de cluster cu structură de bipiramidă trigonală îl constituie complexul platină-staniu cu 1,5-ciclooctadienă:

$[(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})_3\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2]$, în care atomii de platină se găsesc în plan ecuatorial, iar atomii de staniu în vîrfuri (fig. 11.20). Complecși asemănători formează și ruteniul (III), rodiul (III), paladiul (II) și iridiul (III) cu fosfine, arsine și diene. La rodiu și paladiu au fost izolați complecși de tipul:

$[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]$ și $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]$, a căror structură sînt prezentate în figura 11.21, care se deosebesc prin aceea, că la compusul cu paladiu există și legături Pd-Pd, alături de legăturile Pd-Sn. În cazul iridiului se obține $[\text{Ir}_2\text{Cl}_6(\text{SnCl}_3)_4]^{4-}$, anion cu structură analoagă cu a celui din complexul cu rodiu. Ruteniul și rodiul mai formează anioni de tipul:



$[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{SnCl}_3)]^{2-}$, iar iridiul și rodiul pot da și complecși cu diene de tipul

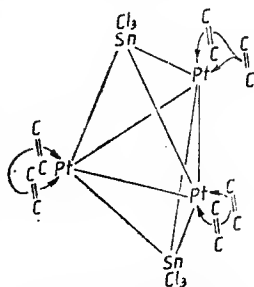


Fig. 11.20. Complexul de platină și staniu cu 1,5-ciclooctadienă:
 $[(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})_3\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2]$.

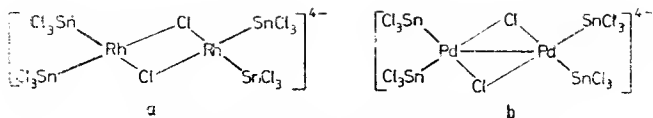


Fig. 11.21. Complecși ai rodiului și paladiului cu stanlu :

a — $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]^{4-}$; b — $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]^{4-}$.

$(\text{dienă})_2\text{M}(\text{SnCl}_3)_2$; $[(\text{dienă})_2\text{L}_2\text{M}(\text{SnCl}_3)_2]$, unde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}$, iar $\text{dienă} = \text{norbormadienă}, 1,5\text{-octadienă}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$.

Complecși în stări de oxidare joase. Metalele platinice, în special rodiul și osmiul, formează numeroase combinații metalcarbonilice, anioni și cationi metalcarbonilici, hidruri și halogenuri metalcarbonilice (v. metalcarbonili și derivați). Dintre aceștia se menționează:

- *compuși mononucleari*: $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5$, $[\text{Pt}(\text{CO})_4]_n$, $\text{Pd}(\text{CO})_n$ și $\text{Pt}(\text{CO})_n$, unde $n=1-4$, extrem de nestabili; $\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$, $\text{Rh}(\text{CO})_3^-$, $\text{Rh}(\text{CO})_4^-$, $\text{Os}(\text{CO})_4^{2-}$, $\text{Ir}(\text{CO})_3^-$, $\text{HRh}(\text{CO})_4$, $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$, $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$, $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$, $[\text{Pd}(\text{CO})_2\text{X}_2]$, $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$, $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{X}_2$, $[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_2]_2$, $\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$, $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$;
- *compuși dinucleari*: $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, $\text{Os}_2(\text{CO})_9$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$, $\text{Hf}_2\text{Os}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{X}_4$, $\text{Os}_2(\text{CO})_{12}\text{X}_6$, $\text{Os}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$;
- *compuși trinucleari*: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{RuMn}_2(\text{CO})_{11}$, $\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{CO})_{12}$, $\text{OsRe}_2(\text{CO})_{14}$, $\text{OsRu}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}^{2-}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}^{2-}$, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$, $\text{Hf}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{HRu}_3(\text{CO})_{12}^+$, $\text{HfOs}_3(\text{CO})_{12}^+$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{X}_6$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{X}_2$;
- *compuși tetranucleari*: $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2\text{Ir}(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2\text{Os}(\text{CO})_{13}$, $\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}^{2-}$, $\text{Ru}_4(\text{CO})_{15}^{2-}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}^{2-}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}^{2-}$, $\text{Hf}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$, $\text{Hf}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{15}$, $\text{Hf}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$, $\text{Hf}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{15}$, $\text{HfOs}_4(\text{CO})_{18}$, $\text{HfRh}_4(\mu-\text{CO})_{15}(\text{CO})_{13}^{3-}$, $\text{HRu}_4(\text{CO})_{15}$, $\text{HfIr}_4(\text{CO})_{11}$, $\text{H}_2\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^{2+}$;
- *compuși pentanucleari*: $\text{Os}_5(\text{CO})_{15}$, $\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}$, $\text{Os}_5(\text{CO})_{15}$, $\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}^{2-}$;
- *compuși hexanucleari*: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{18}$, $\text{Rh}_4\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}^{2-}$, $\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}^{2-}$, $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$, $\text{HfRh}_6(\text{CO})_{18}$;
- *alți compuși polinucleari*: $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$, $\text{Os}_8(\text{CO})_{24}$, $\text{Ru}_{22}(\text{CO})_{37}^{4-}$, $\text{Os}_{17}(\text{CO})_{20}^{2-}$, $\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{16}^{3-}$, $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}^{2-}$, $\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{25}^{4-}$, $\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}^{3-}$.

La metalele platinice se cunosc și un număr restrâns de complecși π cu diferite liganzi organici. Printre aceștia se numără: complecșii π -alilici $[(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ și $[(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}]_2$; cu butadiena $[(\pi-\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{RhCl}]$; cu ciclohexadiena și benzeul $[(\pi-\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}(\pi-\text{C}_6\text{H}_6)]$, unde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; cu cicloheptatriena $[(\pi-\text{C}_7\text{H}_8)\text{PtCl}_2]$; cu ciclooctatetraena: $[(\pi-\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ru}_3(\text{CO})_4]$ și $[(\pi-\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ru}_2(\text{CO})_6]$; cu ciclohexadiena $[(\pi-\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{Ru}]$.

Majoritatea metalelor platinice formează complecși π -ciclopentadienilici de tipul: $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$; unde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}$, denumiți *osmocen, rutenocen* ș.a., în cazul platiunei, compusul respectiv fiind de forma $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Pt}_2]$, precum și complecși π -ciclopentadienil-metalcarbonilici, cum sînt: $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]_2$, unde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}$; $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_3$; $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3]$; $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$; $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CO})]_2$; $[(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pt}_2(\text{CO})_2]$.

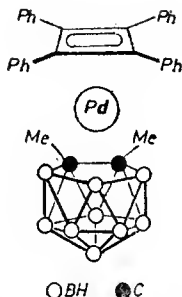
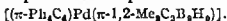


Fig. 11.22. Structura unui complex mixt al paladiului:



De asemenea, se cunosc halogenocomplecși ciclopentadienilici: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RhBr}_2]_n$ și $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$. Totodată, paladiul formează și un complex mixt cu ligandul carboranic, de tipul: $[(\pi\text{-Ph}_5\text{C}_5)\text{Pd}(\pi\text{-1,2-Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)]$ (fig. 11.22).

11.12. Combinațiile cuprului, argintului și aurului

Având structura învelișului electronic exterior de tip $(n-1)d^{10}ns^1$, ar fi de așteptat ca elementele din grupa cuprului să formeze combinații numai în starea de oxidare (I), întocmai ca metalele alcaline. În realitate, eliminând electronii din orbitalii d , întocmai ca elementele tranzitionale, ele pot funcționa și în alte stări de oxidare și anume (II) în cazul cuprului și (III) în cazul aurului, fiind singurele metale ce pot forma combinații și în stări de oxidare mai mari decât numărul grupei din care aparțin.

Starea de oxidare (I) este caracteristică pentru argint, care formează numeroase combinații simple și complexe, colorate în alb sau galben, când anionul sării este incolor. Majoritatea combinațiilor sunt greu solubile în apă, cu excepția fluorurii, azotatului, percloratului și cloratului, ușor solubile în apă, cu tendință redusă de hidroliză. Stabile în lipsa luminii solare, ele se descompun sub acțiunea acesteia, separând argint metallic și colorându-se în cenușiu. De asemenea, încălzite în amestec cu carbonat de sodiu pe cărbune, separă argint metallic. Printre combinațiile sale reprezentative se numără:

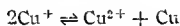
— protoxidul, Ag_2O — pulbere cristalină, cubică, brun-neagră, solubilă în cianuri alcaline și hidroxid de amoniu, cu formare de $\text{M}^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ respectiv $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, acesta din urmă fiind o bază oxidantă care se transformă în inidură de argint, Ag_2NH , explozivă;

— halogenurile, AgX , unde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, greu solubile în apă cu excepția fluorurii, solubile în halogenuri alcaline, cianuri, tiosulfuri alcalini și amoniac, cu formare de complecși de tipul: $\text{M}^+[\text{AgX}_2]$;

$M^I[Ag(CN)_2]$, $M^I_2[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Ag(NH_3)_2]X$. Dintre ele, $AgBr$ se utilizează la prepararea materialelor fotosensibile, iar pe reacția cu tiosulfați alcalini se bazează procesul de fixare în fotografie;

— azotatul de argint, $AgNO_3$ — cristale ortorombice incolore, solubile în apă și sulfatul de argint, Ag_2SO_4 — cristale ortorombice albe, parțial solubile în apă.

Spre deosebire de argint, cuprul și aurul formează un număr redus de combinații în starea de oxidare (I). Cu unele excepții, cele de cupru (I) sînt albe, iar cele de aur (I) galbene. Majoritatea compuşilor de cupru (I) sînt stabili la temperatură ridicată, puțin solubili în apă, oxidabili în aer în prezența umidității, cu caracter pronunțat reducător și cu tendință de a forma combinații complexe, în soluții apoase disproporționînd conform echilibrului:



Dintre combinațiile sale mai importante sînt:

— oxidul, Cu_2O — cristale cubice colorate în roșu-carmin, greu solubile în apă, solubile în amoniac și hidracizi cu formare de combinații complexe de tip $[Cu(NH_3)_2]OH$ și $H[CuX_2]$, unde $X = Cl, Br, I$;

— halogenurile CuX ; unde $X = F, Cl, Br, I$, greu solubile în apă, solubile în amoniac, hidracizi, cloruri alcaline, cianuri alcaline, tiosulfați cu formare de complecși de tipul: $[Cu(NH_3)_n]X$; $M^I[CuX_2]$, $M^I[Cu(CN)_2]$ etc.

Aurul (I) formează puține combinații simple, acestea fiind greu de obținut în stare pură, au stabilitate redusă, în soluții apoase disproporționînd conform reacției:



Halogenurile sale, AuX , unde $X = Cl, Br, I$ (fluorura nu se cunoaște), sînt galbene, greu solubile în apă rece, la cald disproporționează în trihalogenuri separînd aur metalic, reacționează cu hidracizii și halogenurile alcaline trecînd în complecși ai aurului (III), de tipul $H[AuX_4]$ respectiv $M^I[AuX_4]$. Cu cianurile alcaline, compuşii de aur (I) formează complecși de tipul $M^I[Au(CN)_2]$. Dicianoaurății sînt substanțe cristaline octaedrice, incolore, solubile în apă.

Combinații complexe în starea de oxidare (I). Elementele din grupa cuprului realizează complecși în starea de oxidare (I) cu numere de coordinare mici: 2, 3 mai rar 4, care, în funcție de natura ligandului, pot fi specii anionice, cationice sau neutre. De exemplu, în cazul cuprului (I) se cunosc complecșii: $K[CuCl_2]$, $K_2[CuCl_3]$, $K_3[CuCl_4]$, $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 \cdot 2H_2O$ etc. O atenție deosebită reține anionul $[Cu(CN)_2]^-$ cu structură polimeră, constituită din lanțuri în spirală, în care fiecare atom de cupru este tricoordinat (fig. 11.23). Clorura de cupru (I), suspendată în apă sau dizolvată în acid clorhidric sau hidroxid de amoniu, absoarbe monoxidul de carbon, separînd cristale incolore ale complexului $[CuCl(CO)] \cdot H_2O$, în care atomul de cupru (în rețea) este tetracoordinat (fig. 11.24), iar în reacție cu etena formează complexul $[CuCl(C_2H_4)]$.

Argintul (I) formează numeroși complecși cu liganzi ca: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , manifestînd preferință pentru numărul de coordinare 2, în ioni complecși ca: $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[Ag(CN)_2]^-$ cu structură

Fig. 11.23. Structura catenară a anionului $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

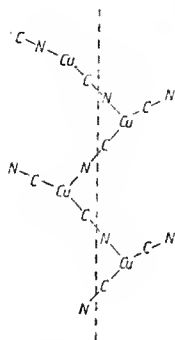
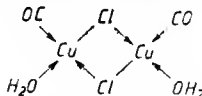


Fig. 11.24. Structura complexului $[\text{CuCl}(\text{CO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, dimer.



liniară, uneori chiar 4, în ioni complecși cum sînt: $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ și $[\text{Ag}(\text{SCNH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ cu structură tetraedrică.

Aurul (I), de asemenea, poate forma complecși cu număr de coordinare 2 și structură liniară, cum sînt cei de tipul: $\text{M}^+[\text{Au}(\text{CN})_2]$ și $\text{M}^+[\text{Au}(\text{SCN})_2]$.

Starea de oxidare (II) este caracteristică cuprului, care formează numeroase combinații stabile, de culoare albă în stare anhidră și albastră în stare hidratată, datorită ionului $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, cu gust metalic neplăcut și toxic. La fel evoluează culoarea și în soluții amoniacale, datorită prezenței ionului complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, albastru. Dealtfel, ionii de Cu^{2+} coordonează cu ușurință, în afară de moleculele de apă și amoniac, și alte molecule sau ioni cum sînt piridina, ionii de halogenură, CN^- etc., trecînd în complecși cu structură plan-pătrată (dsp^2). Din cauza tendinței de a pierde electronii aparținînd orbitalilor d , compușii de cupru (II) manifestă capacitatea de a realiza legături covalente, cum sînt cele din moleculele de CuCl_2 , CuBr_2 , cu structură în lanț. Sărurile de cupru (II) sînt ușor solubile, cu excepția CuS , $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și unor săruri bazice. Compușii cei mai reprezentativi ai cuprului (II) sînt:

— oxidul, CuO — pulbere cristalină, cubică, neagră, greu solubilă în acizi concentrați la cald și în iodură de amoniu;

— hidroxidul, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — precipitat albastru gelatinos, greu solubil în apă, cu proprietăți bazice slabe, solubil în acizi, hidroxizi alcalini, cianuri alcaline și hidroxid de amoniu cu formarea de săruri, respectiv complecși solubili de tipul $\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, aceasta din urmă numindu-se *licoarca lui Schweitzer*;

— dihalogenuri, CuX_2 , unde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, (derivatul cu iod nu se cunoaște), care separă cristalohidrați verzi sau albaştri, solubili în apă cu excepția fluorurii;

— sulfura, CuS — pulbere neagră greu solubilă în apă, hidroxizi alcalini și amoniac, solubilă în cianuri alcaline;

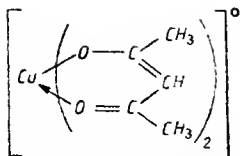


Fig. 11.25. Structura chelatului de cupru (II) cu acetilacetona.

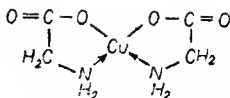


Fig. 11.26. Structura chelatului de cupru (II) cu glicocolul.

— sulfatul, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \sim [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — cristale tricline albastre, hidrolizabile în apă cu formare de $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

— carbonații bazici: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, *malachitul* — verde-deschis și $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, *azuritul* — albastru;

— combinații complexe. Cuprul (II) formează o gamă largă de compuși coordinativi, care cuprind specii anionice, cationice sau neutre, cu numere de coordinare 3, 4, 5 sau 6 și structuri corespunzătoare: tetraedrică, plan-pătrată, bipiramidă-trigonală, piramidă-pătratică respectiv octaedrică. Printre aceștia se remarcă: $\text{Rb}[\text{CuF}_3]$, $\text{K}[\text{CuCl}_3]$, $\text{Cs}[\text{CuBr}_3]$, $\text{K}_2[\text{CuF}_4]$, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{CuBr}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ și ionii cuplecși: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ etc.

În egală măsură, cuprul (II) generează chelați în care ionul de cupru este legat prin atomi de azot ca în $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ sau prin atomi de oxigen, ca în cazul chelaților cu acetilacetona $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ (fig. 11.25). În complexul cu glicocolul, ionul de cupru se leagă atât prin atomii de oxigen, cât și prin cei de azot (fig. 11.26). Deosebit de interesant este complexul cu dimetilgloxima, ce se deosebește mult de cel cu nichel, cu care nu este izostructural. Acest complex este constituit din unități dimere unite prin legături între atomii de cupru și cei de oxigen ai grupeii $\text{N}-\text{OH}$ (fig. 11.27). În această structură neplanară cu cele două înclinate unele față de altele cu 28° , cuprul realizează o geometrie de coordinare piramidal-pătratică.

Starea de oxidare (II) deși nu este caracteristică pentru argint, acesta formează un număr redus de combinații cu stabilitate mică, mai ales față de apă, când se descompun cu degajare de oxigen. Printre acestea se numără: AgO , AgF_2 , AgS , $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}[\text{AgF}_3]$, $\text{K}_2[\text{AgF}_4]$ etc.

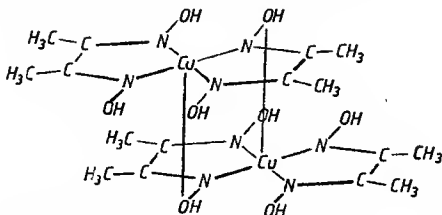
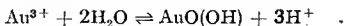


Fig. 11.27. Structura chelatului de cupru (II) cu dimetilgloxima.

Starea de oxidare (III) este caracteristică aurului, care formează numeroase combinații stabile cu tendință accentuată de a genera complecși cu $NC=4$ și de hidroliză în soluții apoase:



Printre aceștia se numără:

— oxidul, Au_2O_3 — pulbere brună puțin stabilă, solubilă în hidroxid de potasiu cu formare de $K[Au(OH)_4]$;

— hidroxidul, $AuO(OH)$ — pulbere roșie, amfoteră, solubilă în acizi și hidroxizi, cu formare de complecși corespunzători tetracoordinați;

— trihalogenurile, AuX_3 (unde $X = F, Cl, Br, I$) — pulberi cristaline colorate de la portocaliu, brun închis la verde-cenușiu, solubile în apă, cu excepția fluorurii care hidrolizează la $AuO(OH)$. În contact cu hidracizii formează complecși de tipul $H[AuX_4]$, unde $X = Cl, Br$, iar cu halogenurile alcaline, complecși de tipul $M^I[AuX_4]$, unde $X = F, Cl, Br, I$. Dintre aceștia, cei mai importanți sînt: acidul tetraclorauric $H[AuCl_4]$, care separe cristalohidrați cu 3 sau 4 molecule de apă, cristale galbene, higroscopice cu gust amar și tetraclorauratii alcalini $M^I[AuCl_4]$, unde $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$, cristale de culoare portocalie (Li, Na) sau galbenă (K, Rb, Cs), higroscopice;

— azotatul, $Au(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ — cristale galbene, care formează cu HNO_3 și azotații alcalini complecși de tipul $H[Au(NO_3)_4]$ respectiv $M^I[Au(NO_3)_4]$ — cristale de asemenea galbene, iar cu amoniacul formează $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ — cristale incolore. În afară de complecșii amintiți, aurul (III) mai formează și complecși de tipul $M^I[Au(CN)_4]$ — cristale incolore, $M^I[Au(SO_4)_2]$ — cristale galbene, $M^I[Au(SCN)_4]$ — cristale roșii-portocalii și un număr redus de combinații chelate.

În condiții speciale, și cuprul și argintul pot forma combinații în starea de oxidare (III), mai ales complexe. Combinațiile de cupru (III) sînt puțin stabile și există numai în stare solidă și se comportă ca agenți oxidanți puternici. Pînă în prezent au fost preparați: Cu_2O_3 — pulbere roșie-închisă; $KCuO_2$ — cristale albastre ca oțelul, $K_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 7H_2O$ — substanță brună, $Na_5H_4[Cu(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$ și $K_3[CuF_6]$ — cristale verzi. Argintul în starea de oxidare (III) poate fi stabilizat sub formă de complecși de tip periodato- și teluratocomplecși de forma generală: $M^I_7[Ag(IO_6)_2] \cdot nH_2O$ respectiv $Na_7H_2[Ag(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$. Un complex deosebit de stabil îl formează $Ag(III)$ cu etilendibiguanidina.

Compuși coordinativi cu liganzi organici. În general, metalele din grupa cuprului nu se remarcă prin capacitatea de a forma metacarbonili omogeni și stabili. La temperaturi foarte joase au fost totuși sintetizați derivații: $Cu(CO)_3$; $Cu_2(CO)_6$; $Ag(CO)_n$; $n = 1-3$; $Ag_2(CO)_6$; $Au(CO)_n$; $n = 1-2$, care nu pot fi izolați în condiții obișnuite. În schimb se cunosc cîțiva cationi metacarbonilici: $Cu(CO)^+$, $Cu(CO)_2^+$, $Cu(CO)_3^+$, $Ag(CO)_2^+$ și unele halogenuri metacarbonilice: $Cu(CO)X$ și $Au(CO)Cl$.

Complecși π -olefinici. Monoolefinele (etenă, propenă etc.) și poliolefinele (ciclooctatetraena, norbornadiena) formează, cu monohalogenurile de cupru, complecși de tipul $[(\pi\text{-olefină})CuCl]_2$, stabili sub $0^\circ C$. Structural, prezintă interes complexul cu ciclooctatetradiena, $[(\pi-C_8H_8)CuCl]_n$, consti-

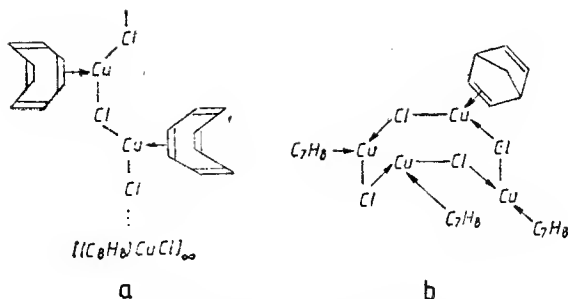


Fig. 11.28. Structura complexelor π -olefinice ai cuprului:
 a — $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CuCl}]_n$; b — $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{CuCl}]_4$.

tuit dintr-un lanț infinit $(\text{CuCl})_\infty$, în cadrul căruia fiecare moleculă C_8H_8 este coordonată printr-o singură legătură dublă la un atom de cupru (fig. 11.28). De asemenea, tetramerul cu norbornadiena $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{CuCl}]_4$, format dintr-un ciclu coordinativ Cu_4Cl_4 , se remarcă prin faptul că fiecare atom de cupru are coordonată o moleculă de C_7H_8 , printr-o singură dublă legătură.

Argintul și aurul formează, de asemenea, complecși cu olefine în raport 1:1 între metal și olefin, de tip $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{MX}]$; $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$.

Cuprul, argintul și aurul pot genera complecși monodentați, chiar cu diolefine. De exemplu: $[(\text{diolefină})\text{CuCl}]_2$. Aceste metale, din cauza tendinței de a coordina numai o legătură dublă olefinică la atomul de metal, în reacție cu butadiena, ciclohexadiena-1,3 sau norbornadiena, formează complecși bimetalici cu punte (fig. 11.29).

Complecși π -ciclopentadienilici. Din metalele grupe I B, numai cuprul formează complecși cu pentadienilul în prezență de trifenilfosfină: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CuPR}_3]$; $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (fig. 11.30).

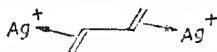


Fig. 11.29. Formarea complexelor bimetalice cu punte prin fixarea coordinativă a olefinelor la cationul de argint.

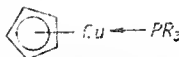


Fig. 11.30. Complex π -ciclopentadienilic al cuprului.

11.13. Combinațiile zincului, cadmiului și mercurului

Elementele din grupa zincului, avînd configurația electronică a învelișului exterior $(n-1)d^{10}ns^2$, formează combinații numai în starea de oxidare (II), cu excepția mercurului, la care se cunosc și compuși conținînd

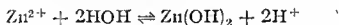
cationul Hg_2^{2+} . Ioni lor se deosebesc atât de ionii metalelor alcalino-pămîntoase, deoarece nu prezintă configurație stabilă de gaz rar, cît și de ionii metalelor tranziționale, avînd orbitalii d complet ocupați cu electroni. De aceea, compușii lor se deosebesc, mai ales de ai metalelor alcalino-pămîntoase, prin stabilitate, culoare și caracter chimic, în grupă crescînd tendința de complexare și hidroliză, cu formare de săruri bazice și de apariție de compuși colorați de la zinc la mercur.

În starea de oxidare (II), elementele din grupa zincului formează numeroase combinații simple, stabile, precum și un număr mare de combinații complexe cu număr de coordinare 3, 4 sau 6. Printre combinațiile reprezentative se numără:

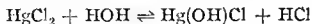
— oxizii: ZnO — alb la rece, galben la cald, cu structură hexagonală de tip würtzită, CdO — galben-brun, cu structură cubică de tip $NaCl$ și HgO — dimorf: roșu hexagonal, cu structură în lanțuri elicoidale sau galbene, rombic, cu structură în lanțuri plane, greu solubile în apă, solubile în acizi. La încălzire peste $500^\circ C$ se descompun în elemente;

— hidroxizii: $Zn(OH)_2$ — precipitat alb-voluminos, amfoter, solubil în acizi și baze cu formare de săruri, respectiv hidrohexazinciți de tipul $M_2[Zn(OH)_4]$, iar cu amoniacul trece în hexaammina bazică $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. Spre deosebire de acesta, $Cd(OH)_2$ — alb-gelatinos, are caracter bazic și se dizolvă în acizi, iar cu hidroxidul de amoniu formează $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$. Hidroxidul de mercur (II) nu s-a putut izola, deoarece este foarte nestabil și se descompune spontan în HgO și apă;

— halogenurile de zinc și cadmiu sînt colorate în alb, solubile în apă, cu excepția fluorurilor. În particular, $ZnCl_2$ se dizolvă cu mare degajare de căldură, fiind un bun deshidratant. În contact cu apa, ele hidrolizează, ca de altfel toate sărurile lor solubile, cu reacție acidă, la cadmiu această tendință fiind mai puțin accentuată:



Halogenurile de mercur (II) au caracter de combinații covalente și nu ionizează, deși sînt relativ solubile. Diclorura, $HgCl_2$ — substanță albă, toxică, ce sublimază fără descompunere, este solubilă în apă rece și are mare tendință de a hidroliza, trecînd în săruri bazice:



Dihalogenurile de zinc, cadmiu și mercur formează acidocomplecși de tipul: $M^2[ZnX_3]$, $M^2[ZnX_4]$; $X = F, Cl, Br, I$; $M^2[CdX_3]$; $X = F, Cl, Br, I$; $M^2[CdX_4]$; $X = Cl, Br, I$; $M^2[CdX_6]$; $X = Cl, Br$; $M^2[HgX_3]$ și $M^2[HgX_4]$; $X = Cl, Br, I$. Tratamente cu amoniac, ele formează ammine complexe de tipul: $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, $[Zn(NH_3)_6]X_2$; $X = Cl, Br, I$; $[Cd(NH_3)_6]X_2$; $X = Cl, OH$, $[Hg(NH_3)_2]X_2$; $X = Cl, Br, I$;

— sulfații: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — cristale ortorombice, incolore, izomorfe cu cele de Mg, Fe, Co, Mn etc., ușor solubile în apă, se deosebesc de cel de cadmiu, care poate fi: anhidru, $CdSO_4$ — prisme ortorombice incolore,

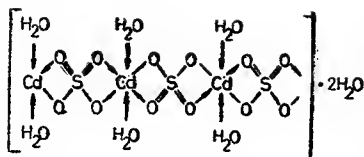
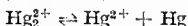


Fig. 11.31. Structura sulfatului de cadmiu hidratat ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

lubile în acizi, se deosebesc de compusul de mercur (II), care se obține numai sub formă de sare bazică de forma $\text{Hg}_2\text{O}_3\text{CO}_3$, de culoare roșu-brun.

În starea de oxidare (I) se prezintă numai mercurul sub formă de cationi dimetalici Hg_2^{2+} , din care atomii de metal sînt legați covalent ($\text{Hg}-\text{Hg}$) $^{2+}$. Existența ionului Hg_2^{2+} este atestată de diamagnetismul compuşilor de mercur (I), de conductibilitățile electrice ale lor, de spectrul Raman, de distanța intermetalică $\text{Hg}-\text{Hg}$ în sărurile de mercur (I), precum și de echilibrul ce se stabilește în soluțiile sărurilor solubile de mercur (I):



Cele mai multe săruri dimercurice se aseamănă cu cele de argint (I), fiind greu solubile în apă, cu excepția fluorurii, azotatului, cloratului și perchloratului, și colorate în alb sau galben, avînd proprietatea de a se înnegri sub acțiunea luminii, cînd disproporționează separînd mercur. În ce privește combinațiile sale, hidroxidul de mercur (I) nu a putut fi obținut la precipitarea sărurilor de mercur (I) cu hidroxizi alcalini, deoarece rezultă întotdeauna oxid de mercur (II) și mercur:



La fel nu se cunosc compuşii corespunzători cu sulf, seleniu și telur. În schimb, s-a preparat azida, $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ — combinație covalentă albă, fotosensibilă, care se descompune cu explozie la lovire sau încălzire.

Cele mai studiate combinații ale mercurului (I) sînt halogenurile de tip Hg_2X_2 — cristale cu rețele tetragonale, ce conțin molecule catenare $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$, diamagnetice, greu solubile în apă, cu excepția fluorurii, care se descompune hidrolitic în HgO și H_2 . La încălzire, clorura (calomelul) și bromura se vaporizează ușor (383°C), fără să se topească. Totodată, ele prezintă termosenibilitate cromatică reversibilă, astfel că la încălzire schimbă culoarea din alb în galben și verde, după răcire. Această proprietate se întîlnește și la iodură, numai că ea din galben trece treptat în portocaliu, apoi în roșu-închis, după care se topește sub forma unui lichid negru, fenomenul fiind reversibil. Iodura dimercurică se remarcă prin faptul că, sub formă cristalină, prezintă birefringență puternică. Sulfatul, Hg_2SO_4 , și carbonatul, Hg_2CO_3 , sînt pulberi cristaline, albe, greu solubile în apă, spre deosebire de azotat, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — cristale incolore, ușor solubile în apă rece, care hidrolizează la cald separînd $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$. Comparat cu mercurul (II), cationul Hg_2^{2+} are o tentință foarte mică de a forma combinații complexe. Printre acestea se numără: $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{OH}]^{3-}$, $[\text{Hg}_2(\text{anilină})]^{2+}$.

solubile în apă, sau hidratat cu $8/3$ molecule de apă (fig. 11.31) — prisme ortorombice, cel de mercur HgSO_4 — anhidru, prisme ortorombice albe care devin negre la acțiunea luminii, iar cu apa hidrolizează separînd sulfatul bazic, $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$;

— carbonații: ZnCO_3 și

CdCO_3 — cristale albe sau incolore, greu solubile în apă, so-

lubile în acizi, se deosebesc de compusul de mercur (II), care se obține

numai sub formă de sare bazică de forma $\text{Hg}_2\text{O}_3\text{CO}_3$, de culoare roșu-brun.

În starea de oxidare (I) se prezintă numai mercurul sub formă de ca-

tionii dimetalici Hg_2^{2+} , din care atomii de metal sînt legați covalent

($\text{Hg}-\text{Hg}$) $^{2+}$. Existența ionului Hg_2^{2+} este atestată de diamagnetismul

compuşilor de mercur (I), de conductibilitățile electrice ale lor, de spectrul

Raman, de distanța intermetalică $\text{Hg}-\text{Hg}$ în sărurile de mercur (I), precum

și de echilibrul ce se stabilește în soluțiile sărurilor solubile de mercur (I):

$\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg}$

Cele mai multe săruri dimercurice se aseamănă cu cele de argint (I), fiind

greu solubile în apă, cu excepția fluorurii, azotatului, cloratului și perchloratului, și colorate în alb sau galben, avînd proprietatea de a se înnegri

sub acțiunea luminii, cînd disproporționează separînd mercur. În ce privește

combinațiile sale, hidroxidul de mercur (I) nu a putut fi obținut la precipitarea

sărurilor de mercur (I) cu hidroxizi alcalini, deoarece rezultă întotdeauna

oxid de mercur (II) și mercur:

$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$

La fel nu se cunosc compuşii corespunzători cu sulf, seleniu și telur.

În schimb, s-a preparat azida, $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ — combinație covalentă albă,

fotosensibilă, care se descompune cu explozie la lovire sau încălzire.

Cele mai studiate combinații ale mercurului (I) sînt halogenurile de

tip Hg_2X_2 — cristale cu rețele tetragonale, ce conțin molecule catenare

$\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$, diamagnetice, greu solubile în apă, cu excepția fluorurii,

12. Elementele tranziționale din blocul f

Elementele tranziționale de tip f au electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-2)f$ și formează două serii analage a câte 14 elemente: *lantanoidele* și *actinoidele* (tabelul 12.1).

În ciuda unor asemănări care există între ele datorită configurației electronice și a completării succesive a învelișurilor $4f$ respectiv $5f$, pe măsură ce crește numărul atomic Z , există și unele deosebiri esențiale. Astfel, pe cînd lantanoidele sînt stabile (excepție promețiul), toate actinoidele sînt instabile, fiind caracterizate prin proprietatea de a emite radiații α , unele prezentînd și fisiune spontană. O altă deosebire importantă se observă în stabilitatea stărilor de oxidare. Pe cînd lantanoidele au ca stare de oxidare caracteristică (III), la actinoide aceasta este valabilă numai pentru actinoidele grele (Cm—Lr), cu excepția nobeliului care este mai stabil în starea de oxidare (II). La actinoidele ușoare starea de oxidare crește progresiv.

Tabelul 12.1

Structura electronică exterioară și stările de oxidare ale metalelor tranziționale f .

Lantanoide (Ln)					Actinoide (An)				
Elementul	Simbol	Z	Structura electronică	Stări de oxidare	Elementul	Simbol	Z	Structura electronică	Stări de oxidare
Lantan	La	57	5d ¹ 6s ²	(III)	Actiniu	Ac	89	6d ¹ 7s ²	(III)
Ceriu	Ce	58	4f ² 5d ⁰ 6s ²	(II,III,IV)	Toriu	Th	90	6d ² 7s ²	(III,IV)
Praseodim	Pr	59	4f ³ 5d ⁰ 6s ²	(III,IV)	Protactiniu	Pa	91	5f ² 6d ¹ 7s ²	(III,V)
Neodim	Nd	60	4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	(II,IV)	Uranu	U	92	5f ³ 6d ¹ 7s ²	(III-VI)
Promețiu	Pm	61	4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	(III)	Neptuniu	Np	93	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	(III-VI)
Samariu	Sm	62	4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	(II,III)	Plutoniu	Pu	94	5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²	(III-VI)
Europiu	Eu	63	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	(II,III)	Americiu	Am	95	5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	(II-VI)
Gadolinu	Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	(III)	Curium	Cm	96	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	(III-IV)
Terbiu	Tb	65	4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	(III,IV)	Berkelium	Bk	97	5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²	(II-IV)
Disprosiu	Dy	66	4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	(III,IV)	Californiu	Cf	98	5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	(III,IV)
Holmiu	Ho	67	4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	(III)	Einstein	Es	99	5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	(III)
Erbiu	Er	68	4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	(III)	Fermiu	Fm	100	5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	(III)
Tuliu	Tm	69	4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	(II,III)	Mendeleev	Md	101	5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	(III)
Yterbiu	Yb	70	4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	(II,III)	Nobeliu	No	102	5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	(III)
Lutețiu	Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	(III)	Lawrentiu	Lr	103	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	(III)

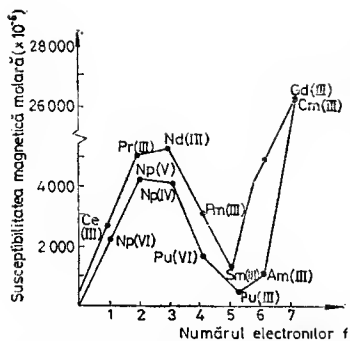


Fig. 12.1. Variația susceptibilităților magnetice molare în funcție de numărul electronilor f , în cazul lantanoidelor și actinoidelor.

— *izomorfismul dioxizilor* unor lantanoide (CeO_2) cu cei de actinoide (ThO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2) și al trihalogenurilor LnX_3 cu AnX_3 , unde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$;

— *ordinea eluției* de pe rășinile schimbătoare de ioni, la ambele serii, este similară și anume inversă cu numărul atomic Z . De aceea, ionii cu cea mai mică rază eluează primii (fig. 12.2).

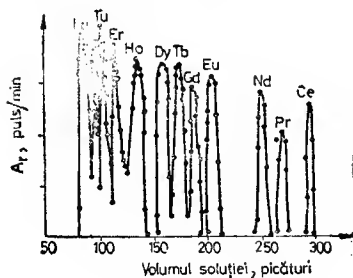
siv de la (III) la (VI), la uraniu și apoi scade tot progresiv la (III), la americu.

Printre proprietățile fizico-chimice care pledează în favoarea analogiei între cele două serii se află:

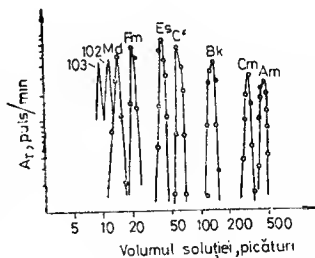
— *contractia razelor ionice* care scad în mod regulat în ambele grupe, odată cu creșterea numărului atomic Z ;

— *susceptibilitățile paramagnetice* molare ale ionilor de lantanoide și actinoide, care variază asemănător, în funcție de numărul de electroni f (fig. 12.1);

— *spectrele de absorbție* ale soluțiilor de lantanoide și actinoide sînt analoage;



a



b

Fig. 12.2. Cromatogramele separării de pe coloane cu rășină Dowex-50:

a — eluarea lantanoidelor cu lactat de amoniu 3,6%; b — eluarea actinoidelor cu hidroxizobutirat de amoniu.

12.1. Lantanoide

Elementele 4f alcătuiesc o grupă cu proprietăți și comportări foarte asemănătoare, fără a prezenta fenomenul de periodicitate. Deoarece în natură se găsesc răspândite sub formă de amestecuri de oxizi, adesea fiind însoțite de scandiu și ytriu, la început li s-a dat numele de *pământuri rare*, prin analogie cu numele de pământuri dat oxizilor de aluminiu. Actuala denumire, de *lantanoide*, vine de la primul element al seriei, lantanul, care, deși după structura electronică nu este un lantanoid, are multe proprietăți asemănătoare cu elementele 4f. Cu excepția *ceriului*, numit după planetoidul Ceres descoperit în acea vreme, numele unor lantanoide sînt strîns legate de mineralele și localitățile unde au fost descoperite, ca de exemplu: *erbiu*, *terbiu* și *yterbiu* — de orașul Ytterby din Suedia, *samarium* — de mineralul samarskită din Rusia, *europium* — de numele continentului, *tulium* — de numele legendar dat țărilor nordice (Thule) sau de numele vechi al unor orașe: *holmium* vine de la Holmia ~ Stockholm, iar *lutetium* de la Luteția ~ Paris. Numele celorlalte lantanoide se referă la: greutatea de obținere ~ *dysprositos* (grec) (Dy), culoarea sărurilor, *prasios* ~ verde (grec) (Pr), nou ~ *nous* (grec) (Nd), al descoperitorului (*Gadolin* — profesor de chimie finlandez) (Gd), iar elementului *prometium* i s-a atribuit numele lui Prometeu din mitologia greacă.

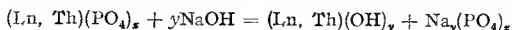
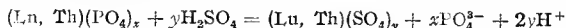
În natură, lantanoidele se găsesc larg răspândite ($2 \cdot 10^{-4}\%$), comparabil cu plumbul și ziucul, însă datorită dispersării au fost considerate rare. Cele peste 100 minerale cunoscute, cu conținut de lantanoide (fosfați, carbonați, silicați, fluorocarbonați etc.) pot fi clasificate în:

— *pământuri cerice* — amestecuri de oxizi de lantan cu lantanoide ușoare (ceriu, praseodim, neodim, samarium) și cantități variabile de toriu: (Y, La, Ce, Pr, Th...) (PO_4 , SiO_4) — *monazita*; $(\text{Ce, La})\text{CO}_3\text{F}$ — *bastnasita*; $\text{Ca}_2(\text{Al, Ce, Th})_2(\text{Si}_2\text{O}_{12})(\text{AlOH})$ — *ortita*;

— *pământuri ytrice* — amestecuri de oxizi de scandiu și ytriu cu lantanoide grele (Eu—Lu): $(\text{Be}_2\text{F, Y}_2)(\text{Si}_2\text{O}_{10})$ — *gadolinita*; YPO_4 — *xenotimul*.

Prometiumul este un element artificial care se obține în pila nucleară, printre produșii de fisiune ai uraniului și plutoniului, cu randament de ~2,6%. Se cunosc 12 radioizotopi ai săi cu timpi de înjumătățire cuprinși între 20 minute și 30 de ani, cel mai important fiind ^{147}Pm ($T = 2,66$ a).

Separarea și extragerea lantanoidelor din mineruri implică o serie de operațiuni laborioase și complexe, de concentrare și prelucrare chimică a minerurilor, de separare a lor în grupă și ulterior de separare între ele. Pentru concentrarea mineralelor se folosesc procedee mecanice și fizice obișnuite. Concentratele obținute se prelucurează chimic prin tratare cu acid sulfuric sau hidroxid de sodiu:



Din produsele de reacție se precipită oxalații lantanoidelor, prin tratare cu acid oxalic, după care se purifică și se transformă în halogenuri sau azotați. Pentru separarea între ele, în trecut s-a utilizat cristalizarea fracționată, o metodă foarte lungă (80 zile) și anevoioasă. În prezent se utilizează cu succes cromatografia prin schimb de ioni și extracția cu solvenți organici, metode rapide și eficiente. În stare metalică se obțin pe eale metalotermică, mai ales prin reducerea trihalogenurilor cu metale alcaline sau alcalino-pământoase, la cald.

Structura electronică. Structura electronică a lantanoidelor se caracterizează prin prezența electronului distinctiv în orbitalul $4f$ al atomilor, a căror structură ideală este de forma: $[Xe]4f^{2-14}6s^2$, gadoliniul și lutețiul dispunând și de câte un electron $5d$ (v. tabelul 12.1). Pierzând cei doi electroni $6s$ și electronul $5d$, atunci când acesta există, în caz contrar un electron $4f$, rezultă specii ionice Ln^{3+} , astfel că starea de oxidare (III) apare ca o stare de oxidare comună și reprezentativă a lantanoidelor în combinațiile lor. Analizând speciile ionice Ln^{3+} se constată existența a trei structuri stabile: $4f^0$, $4f^7$ și $4f^{14}$ corespunzătoare ionilor de La^{3+} , Gd^{3+} și Lu^{3+} , care joacă rolul de „gaz rar” pentru elementele învecinate. Prezența acestor structuri stabile explică, în parte, capacitatea lantanoidelor de a funcționa și în alte stări de oxidare, prin tendința de a ajunge la o structură analoagă ionilor amintiți. De exemplu, Ce^{3+} cedind unicul său electron, $4f$, ajunge la structura ionului de La^{3+} , funcționând ca iou de Ce^{4+} . La fel ionul de Tb^{3+} , cedind electronul $4f$, ajunge la structura de Gd^{3+} , trecând în starea de oxidare (IV), pe când ionul de Eu^{3+} , primind un electron, realizează un ion în starea de oxidare (II). Prometiul, holmiul și erbiul nu prezintă stări de oxidare variabile, deoarece pentru ele nu este posibilă generarea de structuri de tip La^{3+} și Gd^{3+} .

Un fenomen caracteristic lantanoidelor îl constituie comportarea razelor ionice într-o stare de oxidare dată, care în loc să crească odată cu valoarea numărului atomic, așa cum se întâmplă la restul elementelor, scade continuu în grupă (fig. 12.3). Fenomenul, cunoscut sub numele de *contracția lantanoidelor*, se datorește pe de o parte ceranării importante a electronilor $4f$, pe de alta, atracției lor spre nucleu, fapt care conduce la micșorarea razelor ionice.

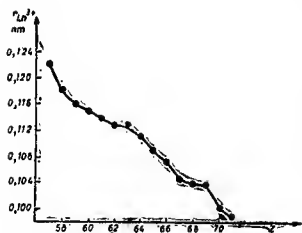


Fig. 12.3. Variația razelor ionice (Ln^{3+}) ale lantanoidelor cu numărul atomic Z .

12.1.1. Proprietăți fizice

Majoritatea lantanoidelor, în stare metalică, prezintă mai multe modificări alotropice. Formele stabile adoptă următoarele tipuri de rețele cristaline: hexagonală (Lu, Pr, Nd), hexagonal-compactă (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), cubică cu fețe centrate (Ce, Yb) sau romboedrică (Sm) (tabelul 12.2). În stare elementară sînt metale strălucitoare ca fierul sau ar-

Proprietăți fizice ale lantanoidelor.

Ele- men- tul	Masa atomică	Volu- mul a- tom-ic, cm ³ /atom	Raza atomică, nm	Energia de ioniza- re, 11 eV	Densita- tea g/cm ³	Tempe- ratura de topire, °C	Tempe- ratura de fier- bere, °C	Poten- țial elec- tro- d, M ^{3+/M} , V	Conduc- tivity- tea în 10 ⁻⁴ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Rezi- stivita- tea în 10 ⁴ $\Omega \cdot \text{cm}$	Structura cristalină	Răspin- dire, %
Ce	140,12	20,69	0,1824	6,91	6,77	798	3257	-2,48	0,12	81	$\text{fcc}; \beta\text{-h};$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Pr	140,907	21,76	0,1828	5,76	6,78	935	3017		0,15	67	$\text{fcc}; \beta\text{-cc}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Nd	144,24	20,60	0,1822	6,31	7,00	1016	3127	-2,44	0,17	59	$\text{fcc}; \beta\text{-cc}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Pm	147		0,1810		7,2	1168						
Sm	150,35	19,95	0,1802	5,6	7,54	1072	1900	-2,41	0,10	99	$\text{trig}; \beta\text{-cc}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Eu	151,96	28,97	0,2042	5,67	5,25	826	1439		0,11	89	cc	$2 \cdot 10^{-3}$
Gd	157,25	19,94	0,1802	6,16	7,89	1312	3000	-2,40	0,07	134	$\text{fcc}; \beta\text{-cc}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Tb	158,924	19,25	0,1782	6,7	8,27	1356	2480		0,09	111	$\text{fcc}; \beta\text{-cc}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Dy	162,50	19,03	0,1773	6,82	8,53	1407	2335		0,11	90	h.c.	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Ho	164,930	18,78	0,1756		8,80	1470	2720		0,13	77,7	h.c.	$1 \cdot 10^{-4}$
Er	167,26	18,49	0,1757		9,04	1522	2510		0,12	81	h.c.	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Tm	168,934	18,15	0,1746		9,32	1545	1725		0,16	62	h.c.	$1 \cdot 10^{-4}$
Yb	173,04	24,82	0,1940	5,2	6,97	816	1193		0,38	26,4	$\text{fcc}; \beta\text{-cc}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Lu	174,97	17,79	0,1734	5,0	9,84	1675	3315	-2,25	0,19	53	h.c.	$1,7 \cdot 10^{-4}$

gintul, culoarea variind în funcție de prezența impurităților sau de forma-rea, la suprafață, de pelicule de oxizi sau azoturi. Valorile constantelor fizice variază relativ regulat în grupă, cu excepția europiului și yterbiului. Printre acestea, deusitățile, punctele de topire și de fierbere cresc regulat cu numărul atomic (excepție Eu și Yb). Durețata lor este mică și crește puțin în grupă, iar maleabilitatea este suficient de bună. În general, sînt rele conducătoare de căldură și electricitate, conductibilitatea electrică fiind de ordinul 10^{-8} ohmi⁻¹. La temperaturi aproape de zero absolut, lantanul prezintă fenomenul de supraconductibilitate. Deasupra temperaturii Cu-rie, lantanoidale sînt paramagnetice (fig. 12.4) cu excepția: Lu^{3+} (f^{14}), Ce^{4+} (f^0) și Yb^{2+} (f^{14}), iar gadoliniul este feromagnetic la temperatura camerei. La temperaturi joase devin feromagnetice și alte lantanoide (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er).

Lantanoidale formează numeroase tipuri de aliaje binare $\text{Ln}-\text{M}$, unde $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$, cu structuri cubice de tip CsCl

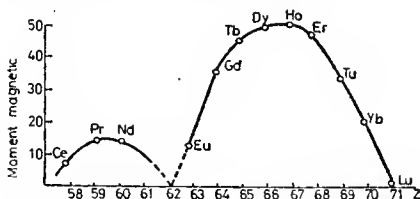


Fig. 12.4. Variația momentelor magnetice ale lantanoidelor cu numărul atomic Z.

și aliaje cu cobaltul, cum sînt: CeCo_5 , PrCo_5 etc., cu proprietăți magnetice. Europiul și yterbiul se dizolvă în amoniac lichid, asemănător cu metalele de tip s, rezultînd soluții intens colorate în albastru.

12.1.2. Proprietăți chimice

Lantanoidele sînt metale puternic electropozitive, în seria tensiunilor fiind situate între sodiu și scandiu. Dintre ele, lantanul și ceriul au electropozitivitate comparabilă cu a metalelor alcalino-pămîntoase, iar lutețiul cu a aluminiului. În stare compactă sînt stabile în aer uscat, cu excepția lantanului care-și pierde luciul după un timp, însă în aer umed devin mate. Încălzite la $200-400^\circ\text{C}$ se aprind și ard cu formare de oxizi de tip Ln_2O_3 , cu excepția CeO_2 . Dealtfel, ceriul este piroforic în stare pulverulentă. La cald reacționează și cu alte nemetale (hidrogen, halogeni, azot, fosfor, sulf etc). Cu hidrogenul formează hidruri intermediare între cele interstițiale și ionice sau covalente, de tip LnH_2 , cu structură cubică de tip fluorină. În exces de hidrogen, lantanoidele ușoare trec într-o fază unică omogenă $\text{LnH}_2-\text{LnH}_3$, pe cînd celelalte lantanoid (excepție Eu și Yb) se transformă în trihidruri LnH_3 , cu structură hexagonală. Cu borul formează dodecaboruri, LnB_{12} , cu rețea cubică de tip NaCl , iar cu carbonul trec în carburi saline de tip LnC_2 , cu structură de tip CaC_2 , elementele de la lantan la holmiu putînd forma și carburi de tip Ln_3C , ceriul și praseodimul chiar de tip Ln_2C_3 . Carburile de tip Ln_2C_3 au conductibilitate metalică, iar cu apa hidrolizează. De asemenea, formează compuși cu nemetalele din grupa V A de tip LnE ; $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$, cu structură cubică de tip NaCl , cu conductibilitate metalică și hidrolizabile chiar în aer umed. La cald se combină cu sulfurul și omologii săi, rezultînd compuși de tipul: LnE , Ln_2E_4 , Ln_3E_3 și LnE_2 , unde $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Compușii de tip LnE au structură cubică de tip NaCl , sînt refractari și prezintă luciu metalic și conductibilitate electrică. Compușii de tip Ln_3S_3 hidrolizează în contact cu apa.

Lantanoidele fiind reducători puternici descompun apa, încet la rece, repede la cald, cu degajare de hidrogen. Acizii minerali diluați și concentrați dizolvă lantanoidele, cu excepția ceriului care nu este atacat de acidul azotic diluat. Nu reacționează cu hidroxizii alcalini, în schimb sînt solubilizați de către soluțiile concentrate de cloruri alcaline. Extraordinara asemănare ce există între proprietățile lor cauzează mari dificultăți în separarea lor în stare pură.

12.1.3. Întrebuințări

În prezent, lantanoidele sînt foarte larg utilizate în diferite domenii ale industriei și tehnicii moderne.

În metalurgie se folosește cu succes ca agenți dezoxidanți pentru ameliorarea calității fontelor și oțelurilor, ca agenți reducători în metalotermie, la fabricarea aliajelor speciale, cum sînt cele pentru confecționarea pistoanelor la motoarele de avion ori a aliajelor superușoare pentru aeronautică, a magneților permanenți etc.

În industria chimică sînt foarte apreciate ca adaosuri (promotori) la alți catalizatori, cărora le măresc considerabil activitatea catalitică și ca activatori ai luminoforilor.

În industria ceramică au rol important la fabricarea lacurilor și vopselelor pentru porțelan, iar în industria sticlei se folosesc la decorarea și fabricarea sticlelor speciale, a sticlelor rezistente la acțiunea radiațiilor, ori a sticlelor cu indice de refracție mare.

Azotatul de ceriu (IV) îndeplinește rolul de mordant în industria textilă și de pielărie, iar în agricultură numeroase săruri de lantanoide acționează ca fungicide ori ca microelemente în unele îngrășăminte.

În medicină, compușii lantanoidelor au aplicații în tratamentul tuberculozei, cancerului, eczemelor, reumatismului etc.

În fizica nucleară lantanoidele stau la baza unor sinteze de noi elemente, iar samariul și disprosiul, având secțiune eficace mare de absorbție a neutronilor, se folosesc la reglarea fluxului de neutroni în reactorii nucleari.

12.1.4. Combinații

Combinații în starea de oxidare (III). Toate lantanoidele formează combinații caracteristice în starea de oxidare (III) și prezintă caracter predominant ionic, care le imprimă unele proprietăți specifice cum sînt: puncte de topire înalte, conductibilitate electrică bună în soluție și în stare topită, solubilitate în solvenți polari etc.

Cu excepția ionilor de La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} și Yb^{3+} , ceilalți ioni ai lantanoidelor sînt variați colorați în: verde (Pr^{3+} , Tm^{3+}), roșu (Nd^{3+} , Er^{3+}), roz-galben (Pm^{3+} , Ho^{3+}), galben (Sm^{3+} , Dy^{3+}) sau roz-deschis (Eu^{3+} , Tb^{3+}).

Prezintă interes modul în care succesiunea de culori a primelor șapte elemente se repetă în ordinea inversă la celelalte șapte elemente (fig. 12.5).

Combinațiile anhidre care conțin anioni stabili diu punct de vedere termic (oxizi, fluoruri, cloruri, bromuri, fosfați) se topesc fără descompunere, pe cînd hidroxizii, carbonații, sulfatii, azotații și oxalații, prin încălzire, trec într-o sare bazică sau în oxid. Dintre combinațiile lor în starea de

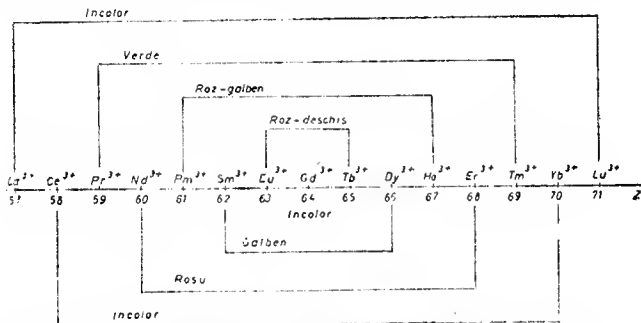


Fig. 12.5. Modul în care succesiunea de culori a primelor șapte lantanoide se repetă în ordinea inversă la celelalte șapte lantanoide.

oxidare (III), clorurile, bromurile, iodurile, azotații, perclorații, bromatii și sulfatii sînt ușor solubili în apă și prin cristalizare pot separa cristalohidrați, cum sînt azotații cu șase molecule de apă și sulfatii cu opt molecule de apă. În soluții apoase, ionii de lantanoide, Ln^{3+} , hidrolizează, gradul de hidratare crescînd de la La^{3+} la Lu^{3+} . La $\text{pH} \sim 5,0$ apar fenomene de hidroliză care cresc cu raza ionului hidratat.

Oxizii lantanoidelor— Ln_2O_3 —sînt substanțe extrem de refractare (Ce_2O_3 p.t. = 2500°C), foarte variat colorate și cristalizate, fie în rețele hexagonale (tip A- Ln_2O_3), fie în rețele cubice (tip C- Ln_2O_3 , v. oxizi). Oxizii primelor lantanoide au un caracter bazic mai pronunțat decît oxizii lantanoidelor mai grele și pot adăuna apa spre a trece în hidroxizii respectivi, iar din aer absorb dioxidul de carbon, formînd carbonați.

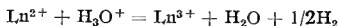
Hidroxizii— $\text{Ln}(\text{OH})_3$ —sînt precipitate gelatinoase, greu solubile în apă. În timp, unii dintre ei: $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$, $\text{Sm}(\text{OH})_3$, $\text{Gd}(\text{OH})_3$ cristalizează în rețele hexagonale (de tip UCl_3). În general, hidroxizii lantanoidelor au caracter bazic, care variază invers cu creșterea numărului atomic, astfel că ultimii doi termeni, $\text{Yb}(\text{OH})_3$ și $\text{Lu}(\text{OH})_3$, sînt amforteri. În același sens variază și solubilitatea lor.

Dintre halogenuri, o parte din trifluoruri cristalizează în rețele hexagonale de tip LnF_3 (LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3), restul în rețele ortorombice de tip YF_3 . Celelalte trihalogenuri cristalizează în rețele hexagonale de tip UCl_3 . Foarte variat colorate, în funcție de natura ionului de halogen, sînt ușor solubile și cu posibilități de a separa cristalohidrați prin evaporare, cu excepția trifluorurilor care sînt greu solubile.

Azotații— $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ —cristalizează în sistemul triclinic sau monoclinic, cu 5 sau 6 molecule de apă, fiind substanțe ușor solubile în apă și colorate caracteristic ionului cărui aparțin. Au capacitatea de a forma săruri duble de tipul: $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Zn , Ni , Mn și $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$, NH_4 ,...

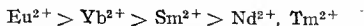
Sulfatii— $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ —de asemenea cristalizează în sistemul triclinic sau monoclinic, cu 8 molecule de apă, solubilitatea lor scăzînd în grupă odată cu creșterea numărului atomic. Pot forma sulfatii dubli de tipul $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ și $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Combinatii în starea de oxidare (II). Un număr restrîns de lantanoide printre care europiul, yterbiul și samariul pot funcționa și în stare de oxidare (II), formînd un număr relativ mare de combinații (oxizi, hidroxizi, sulfuri, seleniuri, halogenuri, carbonați, sulfatii fosfați etc.). Neodimul și tuliuul pot forma numai dicloruri. Principala caracteristică a acestor combinații este instabilitatea lor în soluție apoasă, pe care o descompun cu degajare de hidrogen, ionul de Ln^{2+} oxidîndu-se la Ln^{3+} , conform reacției



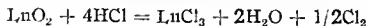
Din această cauză, aceste combinații manifestă caracter puternic reducător și nu se pot sintetiza decît prin metode pe cale uscată. În stare solidă

ele sînt mai stabile decît în soluție apoasă, stabilitatea lor descrescînd în ordinea :



Sulfatii, cromatii și fosfatii au solubilitate mică în apă, sulfatii de europiu și yterbiu asemănîndu-se cu sulfatul de bariu.

Combinații în starea de oxidare (IV). Dintre lantanoid, ceriul și disprosiul pot forma și compuși în starea de oxidare (IV). Prin dizolvarea acestora în apă, ionii de Ln^{4+} se reduce la ioni Ln^{3+} , oxidînd apa. Caracterul puternic oxidant este evidențiat și de reacția dioxizilor (LnO_2) cu acidul clorhidric, cu formare de ioni de Ln^{3+} și dezvoltare de clor :



Cele mai importante și stabile combinații în starea de oxidare (IV) sînt cele de ceriu și într-o măsură apreciabilă cele de praseodim. Dioxidul de ceriu (CeO_2), substanță cristalină, alb-gălbui, cu rețea cubică (tip fluorină), are proprietăți bazice mai puțin pronunțate decît Ce_2O_3 și este puțin solubil în acizi minerali. Singura halogenură cunoscută la ceriu (IV) este tetrafluorura, în schimb, în locul derivatului cu clor, s-a obținut complexul $\text{H}_2[\text{CeCl}_6]$. La ceriu se mai cunosc : sulfatul, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — roșu și azotatul dublu de ceriu și amoniu, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ — roșu-portocaliu. În general, sărurile de ceriu (IV) se aseamănă cu cele de toriu (IV). Fosfatii și iodații sînt greu solubili în acid azotic și reacționează hidrolitic cu apa, formînd săruri bazice.

Combinații complexe. Comparativ cu metalele tranziționale *d*, lantanoidele formează un număr mai mic de combinații complexe, iar tipurile la care aparțin sînt mult mai luate. Avînd mare capacitate de a coordina molecule de apă și ioni hidroxil OH^- , ionii de lantanoid formează complexe numai cu liganzii puternici, capabili a deplasa moleculele de apă. De aceea, din soluțiile apoase pot fi izolați numai complecși stabili, cum sînt chelații cu liganzi polidentati. Sub acest aspect, lantanoidele se aseamănă mai mult cu metalele alcalino-pămîntase propriu-zise, decît cu metalele din blocul *d*. Totodată, se constată că din cauza volumului atomic relativ mare, ele sînt apte să genereze complecși cu numere de coordonare mai mari decît șase. Așa se explică faptul că neodimul poate realiza chiar numărul de coordonare nouă, în compusul cristalin $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$.

Printre chelații lantanoidelor se remarcă cei cu β -dicetone, de tip $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonă})_3]$, cu acizi carboxilici bibazici (acidul oxalic), de tip $[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, cu acizi hidroxicarboxilici (lactic, tartric, citric) și chelații cu complexoni, de exemplu $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{nta})_2]$ ori $\text{M}^+[\text{Ln}(\text{edta})]$, precum și chelații cu amine heterociclice (feuantrolina, dipiridilul) : $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Ln}(\text{dpy})_2](\text{NO}_3)_3$ ori cu diamine alifatic (etilendiamina, propilendiamina) : $[\text{Ln}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Ln}(\text{pn})_3](\text{NO}_3)_3$.

Dintre combinațiile organometalice rețin atenția cele cu ciclopentadienilul, de tipul $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, cu toate lantanoidele și cele de tipul $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnCl}$, unde $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$.

12.2. Actinoide

Pe baza ipotezei lui Seaborg, descoperitorul unui mare număr de elemente transuraniene, s-a stabilit existența unei a doua familii de 14 elemente tranzitionale *f*, familia actinoidelor (5*f*), analoagă lantanoidelor (4*f*). Numele ei vine de la actiniu, care deși după structura electronică nu este un actinoid, se aseamănă în multe comportări cu acestea. Denumirea individuală a membrilor familiei, cu excepția toriului care a fost dat în cinstea zeiței Thora a mitologiei nordice, derivă de la numele unor planete (U, Np, Pu), de la conținutul (Am), statul (Cf), orașul (Bk) sau institutul (No) unde a fost sintetizate pe cale artificială, sau a fost atribuită în cinstea unor savanți care au activat în domeniul chimiei (Md) sau al chimiei nucleare (Cm, Es, Fm, Lr).

Spre deosebire de primele trei elemente (Th, Pa, U) care se găsesc răspândite în natură, elementele transuraniene se obțin exclusiv pe cale artificială. Toriul este răspândit $8 \cdot 10^{-4}\%$ comparabil cu beriliul și plumbul, fiind reprezentat prin cîte doi radioizotopi în fiecare familie radioactivă naturală. Pe cale industrială se extrage din monazită (Ce, La, Th, ...) (PO_4 , SiO_4) și din *thorită*, ThSiO_4 .

Protoactiniul este răspândit în scoarța terestră $7 \cdot 10^{-7}\%$, în mineralele de uraniu, care conțin 120 mg Pa/tU și apare sub forma a cîte unui izotop natural în familiile uraniului și toriului.

Uraniul natural este constituit dintr-un amestec de trei izotopi: ^{238}U (99,28%) și ^{235}U (0,71%) generatori ai familiilor uraniului și respectiv actiniului și ^{234}U (0,005%) membru în familia uraniului.

Uraniul este răspândit în scoarța terestră $3 \cdot 10^{-4}\%$, asemănător cu lădud, staniul și plumbul, sub formă de minerale, dintre care cele mai importante sînt: *pechblendă* — U_3O_8 , *uraninitul* — UO_2 și altele. Uraniul se mai găsește și în apa mărilor $0,4 \cdot 10^{-7} - 2,3 \cdot 10^{-6}$ g U/l sub formă de săruri solubile, precum și în sisturile argiloase și ligniți circa 0,7—1% U_3O_8 .

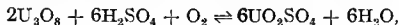
Industrial, toriul se extrage din monazită, prin tratare cu acid sulfuric concentrat la 200—300°C și apoi leșiere cu apă, pe baza reacției:

$$(\text{Ce, La, Th})(\text{PO}_4)_x + y\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{Th, La, Ce})(\text{SO}_4)_y + x\text{PO}_4^{3-} + 2y\text{H}^+$$

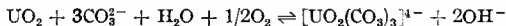
sau prin tratare cu hidroxid de sodiu 45% la 140°C și diluare cu apă, pe baza reacției:



Precipitatele obținute se dizolvă în acid clorhidric, se reprecipită cu acid oxalic pentru purificare, iar oxalații se dizolvă în acid azotic și se extrag cu tributilfosfat sau alți solvenți. Uraniul se extrage din oxizi, fie prin dezagregare cu acid sulfuric în prezență de oxidanți:



fie cu un amestec de carbonat și hidrogenocarbonat 5%, la 80—90°C:



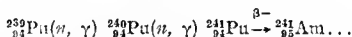
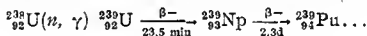
După purificare, din produsele obținute, sărurile de uraniu se extrag cu solvenți organici sau cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

În stare metalică, atât toriul cât și uraniul se obțin pe cale metalotermică, prin reducerea oxizilor sau tetrahalogenurilor cu sodiu sau calciu, prin disocierea termică a tetrahalogenurilor etc.

Elementele transuraniene cu $Z > 92$ nu pot fi obținute decât pe cale artificială, deși unele dintre ele (Np, Pu) au fost identificate în natură pe cale spectrală, în concentrație de ordinul $10^{-11}\%$ în uraniu, unde rezultă pe baza reacției nucleare produsă de componenta neutronică a radiației cosmice cu nucleele de uraniu.

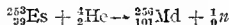
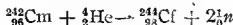
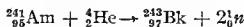
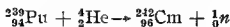
Principalele reacții nucleare care stau la baza sintezei lor pot fi grupate în:

— *reacții nucleare de captură neutronică succesivă* de tip (n, γ) , realizate în reactoarele nucleare la iradierea ^{238}U și ^{239}Pu cu neutroni:

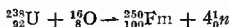
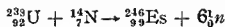


Pe această cale se pot obține elementele transuraniene până la $^{244}_{100}\text{Fm}$;

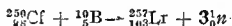
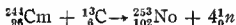
— *iradierea unor nuclee grele cu particule α accelerate*. Prin iradierea ^{238}U , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{253}Es cu particule α accelerate se obțin elemente cu numere atomice mai mari cu două unități. De exemplu:



— *iradierea nucleelor de uraniu-238 cu ioni grei* de $(^{14}\text{N})^{6+}$, $(^{16}\text{O})^{6+}$ ($^{13}\text{C})^{4+}$ și alții se folosesc pentru obținerea actinoidelor grele. De exemplu:



Pentru sinteza nebeliului și laurențiului s-au utilizat ținte de curiu respectiv californiu:



Structura electronică este caracterizată de prezența electronului distinctiv în orbitalul $5f$, atomii lor având configurație electronică „ideală” de tip $[\text{Rn}] 5f^{1-14} 6d^1 7s^2$, orbitalul $6d$ fiind ocupat cu un electron numai în cazul elementelor: protactiniu, uraniu, neptuniu, curiu și laurențiu, în general, configurația electronică a lor fiind foarte asemănătoare cu a lantanoidelor (v. tabelul 12.1). Deoarece la actinidele cu numere de ordine cuprinse între 91–95 energiile nivelelor $5f$ și $6d$ sînt foarte apropiate, acestea au capacitatea de a prezenta o varietate mare de stări de oxidare. Pentru elementele de la actiniu la uraniu, stabilitatea stărilor de oxidare crește progresiv de la trei la șase (f^0), apoi de la uraniu la americium scade

de la șase la trei. Creșterii în continuare a numărului atomic îi corespunde o stabilizare a nivelului 5f, astfel că după americu starea de oxidare (III) rămâne caracteristică pentru restul elementelor din grupă (v. tabelul 12.1). Aceste diferențe între lantanoidे determinate de prezența învelișurilor 5f și 6d în structura lor, care se manifestă în special prin stări de oxidare superioare celei normale și proprietăți specifice, au sugerat împărțirea lor în două grupe:

— *actinoide ușoare (uranide)*: toriu, protactiniu, uraniu, neptuniu, plutoniu și americu;

— *actinoide grele (curide)*: curium, berkeliu, californiu, einsteiniu, fermiu, mendeleviu, nobelium și laurentiu.

De aici rezultă că, dacă la actinoidele grele se poate vorbi despre o comportare perfect analoagă cu lantanoidelor corespunzătoare, la actinoidele ușoare se înregistrează deosebiri importante față de analogii din seria lantanoidelor, evidențiate mai ales prin stări de oxidare mari (IV)–(VI). Asemănător lantanoidelor și razele ionice ale actinoidelor, într-o stare de oxidare dată, descresc continuu în grupă, odată cu creșterea numărului atomic Z , fenomenul fiind denumit *contractia actinoidelor*.

12.2.1. Proprietăți fizice

Cu excepția actiniului, protactiniului și californiului, restul actinoidelor de la toriu la berkeliu, în stare metalică, prezintă mai multe modificări cristaline, la plutoniu fiind cunoscute 6 forme alotrope (tabelul 12.3). În stare compactă au culoare albă sau albă-cenușie strălucitoare, cu luciu argintiu. Sub acțiunea oxigenului atmosferic pierd luciul și se închid la culoare. În stare pulverulentă prezintă culoare neagră-gri-brună și devin piroforice. În stare pură, toriul și uraniul sînt moi și se pot prelucra mecanic, fiind ductile și maleabile, asemănător cu platina. Protactiniul este fragil. Proprietățile mecanice se modifică sensibil în prezența impurităților și a prelucrărilor mecanice. De exemplu, uraniul, care devine fragil în prezența impurităților și dur cînd este forjat, trece în uraniu plastic și moale prin recoacere.

Comparativ cu vazea lor metalică, punctele de topire sînt neobișnuit de joase, mai ales la elementele de la jumătatea seriei (tabelul 12.3), în schimb densitățile au valori mari (11,7–19,7), uraniul, neptuniul și plutoniul la fel ca aurul. Actinoidele se caracterizează printr-o instabilitate

Tabelul 12.3

Proprietăți fizice ale actinoidelor ușoare.

Elementul	Masa atomică	Raza ionică, nm	Densitatea, g/cm ³	Temperatura, °C	Temperatura, °C	Potențial de electrod, V	Starea cristalină
Th	232,0381	0,119	11,72	1828	3530	-1,93	metalic
Pa	231,0369	0,167	15,37	1600			metalic
U	238,029	0,154	19,05	1133	3500	-1,80	metalic
Np	237,0482	0,155	20,45	647		-1,86	metalic
Pu	244	0,163	19,81	640		-2,07	6 forme
Am	243	0,173	11,87	830	2500		metalic

nucleară pronunțată, fiind reprezentate numai de izotopi radioactivi. Spre deosebire de primele elemente ale seriei până la uraniu, care au și radioizotopi naturali (tabelul 12.4) și artificiali, restul actinoidelor sînt reprezentate numai prin radioizotopi artificiali. Odată cu creșterea numărului atomic Z în familia lantanoidelor, crește proprietatea dezintegrării prin emisie de radiații α , care este o caracteristică a elementelor transuraniene.

Familii radioactive. Radioizotopii naturali ai elementelor de la sfîrșitul sistemului periodic sînt legați între ei, prin transformări succesive, în trei familii radioactive naturale: familia uraniului (fig. 12.6), familia toriului (fig. 12.7) și familia actiniului (fig. 12.8). Generatorii acestor familii sînt elemente radioactive cu timpi de înjumătățire mari, care le-au permis să supraviețuiască de la formarea Pămîntului pînă în zilele noastre și anume: ^{238}U ($4,5 \cdot 10^9$ a), ^{232}Th ($1,39 \cdot 10^{10}$ a) și ^{235}U ($8,5 \cdot 10^8$ a). Membrii descendenți ai familiilor radioactive sînt legați între ei prin transformări succesive α și β^- . Ei au timpi de înjumătățire cuprinși între $3,0 \cdot 10^{-7}$ s (^{212}Pb) și $1,39 \cdot 10^{10}$ a (^{232}Th), iar produșii finali ai lor sînt izotopi stabili ai plumbului: ^{206}Pb (RaG), ^{208}Pb (ThD) respectiv ^{207}Pb (AcD). O caracte-

Tabelul 12.4

Radioizotopii reprezentativi ai actinoidelor.

Elementul	Radioizotopul	T	Tipul și energia radiațiilor emise în MeV
Toriu	$^{232}\text{Th}^{\alpha}$	$1,4 \cdot 10^{10}$ a	α 3,935 (24%); γ 0,059; λ 3994 (764)
Protactiniu	$^{231}\text{Pa}^{\alpha}$	$3,3 \cdot 10^4$ a	α 4,52 5,046
Uraniu	$^{238}\text{U}^{\alpha}$	$4,5 \cdot 10^9$ a	α 3,920-4,13%; γ 0,048-0,112; λ 4,339 (~23%); λ 4,182 (~77%)
	$^{235}\text{U}^{\alpha}$	$7,13 \cdot 10^8$ a	α 4,110 (85%); γ 0,075 0,32; λ 4,370 (34%); λ 4,520 (3%); λ 4,559 (7%)
	$^{234}\text{U}^{\alpha}$	$2,47 \cdot 10^5$ a	α 4,501 (~3%); α 4,716 (~2,8%); λ 4,758 (~72%); γ 0,052-0,117
Neptuniu	^{239}Np	2,33 d	β 0,290-0,723; γ 0,044-0,49
	^{237}Np	$2,2 \cdot 10^6$ a	α 4,520-4,672; γ 0,029-0,200
Plutoniu	^{239}Pu	24,360 a	α 5,035 (10,7%); α 5,134 (16,8%); α 5,147 (72%); γ 0,070-0,394
	^{238}Pu	86,41 a	α 5,074-5,452; γ 0,430, 775
Americiu	^{241}Am	458,1 a	α 5,385-5,480; γ 0,025-0,370
Curiu	^{242}Cm	162,5 d	α 5,364-6,110; γ 0,044-1,030
	^{243}Cm	35 a	α 5,732-5,985; γ 0,074-0,273
Berkeliu	^{243}Bk	4,6 h	α 5,200-6,720; γ 0,220; K 93,9%
	^{249}Bk	290 d	α 5,070-5,400; γ 0,670; K 25%; γ 0,32
Californiu	^{244}Cf	25 min.	α 5,17; γ
	^{249}Cf	470 a	α 5,820 5,90; γ 0,340-3,95
Einsteiniu	^{247}Es	7,3 min.	α 7,500
	^{254}Es	320 d	α 6,420
Fermiu	^{254}Fm	3,24 h	α 7,06-7,20
	^{253}Fm	4,5 d	α 6,9%; K 69,5%
Mendeleeviu	^{256}Md	30 min.	K
Nobeliu	^{253}No	10 min.	α 8,5
Lawrentiu	^{257}Lr	8 s	α 8,6

*) Radioizotopi naturali

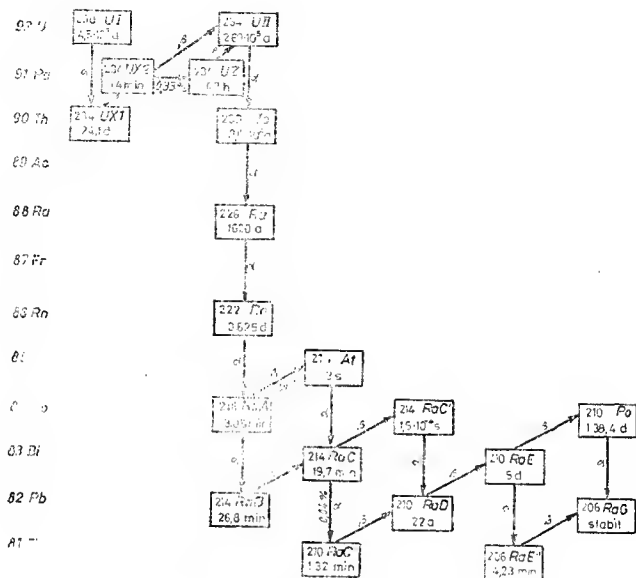


Fig. 12.6. Familia radioactivă a uraniului.

istică a familiilor radioactive este aceea că fiecare conține un radioizotop gazos al elementului 86 și anume: radonul (^{222}Rn) cu $T = 3,825 \text{ d}$, în familia uraniului, toronul (^{220}Tn) cu $T = 54,5 \text{ s}$ în familia toriului și actinonul (^{218}An) cu $T = 3,92 \text{ s}$ în familia actinouraniului, care prin dezintegrare generează așa-zisul „depozit fix”. Uneori în familiile radioactive se observă fenomenul de ramificare, când unul și același radioizotop se poate dezintegra pe două căi, cu probabilități diferite. De obicei, ramificarea are loc la radioizotopii elementelor din grupurile V A și VI A ale sistemului periodic. Pe această cale se formează franciul în natură (v. metalele alcaline).

În familiile radioactive transformările α se succed, de obicei, câte două una după alta.

Odată cu sinteza elementelor transuraniene s-a obținut, pe cale artificială, o a patra familie radioactivă artificială, compusă din elemente neobservate în natură, familia neptuniului (fig. 12.9), după elementul cu timpul de înjumătățire cel mai lung: ^{237}Np ($2,25 \cdot 10^6 \text{ a}$). Produsul final al acestei familii este izotopul stabil al bismutului ^{209}Bi .

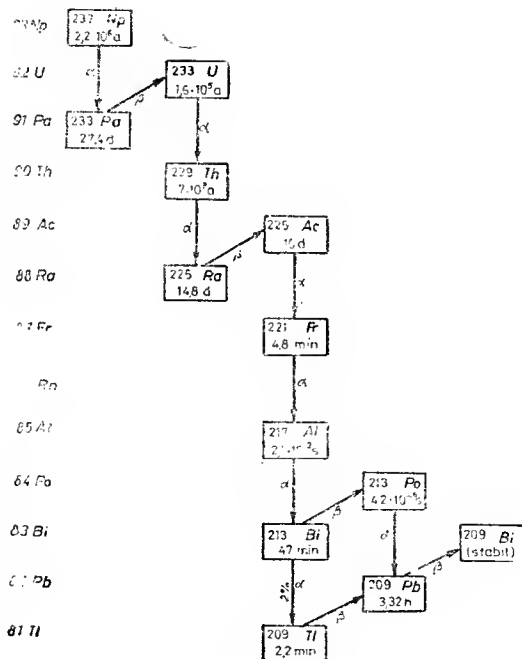
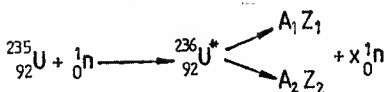


Fig. 12.9. Familia neptuniului.

Fisiunea nucleară. Unele nuclee grele, cum sînt ^{235}U , ^{233}U și ^{239}Pu , se remarcă prin proprietatea de a fisiona prin interacțiune cu neutroni termici. Reacțiile de fisiune nucleară constituie un caz particular de reacții nucleare, în care după captlarea neutronului proiectil, nucleul țintă se rupe în două fragmente (*produși de fisiune*) cu mase A_1, A_2 comparabile, numere atomice Z_1, Z_2 și emisia a 2–3 neutroni rapizi. De exemplu:



unde: $A_2 = 236 - A_1 - x$; $Z_2 = 92 - Z_1$; $x = 2-3$.

Acești neutroni, la rîndul lor, sînt capabili să provoace, imediat sau după încetinire, noi reacții de fisiune, multiplicînd numărul de neutroni și accelerînd totodată procesul. Se obține, astfel, o reacție în lanț, care în condiții determinate poate să conducă la explozie nucleară (fig. 12.10). Reacțiile de fisiune nucleară sînt însoțite de eliberarea, pentru fiecare act, a unei cantități enorme de energie, de circa 200 MeV/atom, echivalentă cu $4,6 \cdot 10^9$ kcal/atom \cdot g. În cazul exploziei unei bombe atomice ce ar conține 30 kg ^{235}U , se degajă o energie egală cu cea eliberată de explozia a 600 000 t trinitrotoluen, iar temperatura atinsă ar fi de 10 milioane grade.

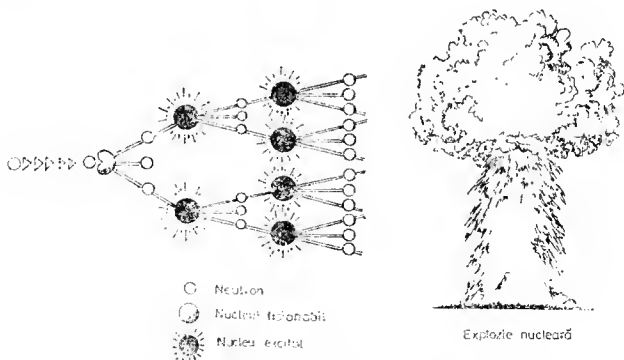


Fig. 12.10. Dezvoltarea exponențială a reacției de fisiune nucleară.

Modificînd factorii care influențează desfășurarea reacției de fisiune, în primul rînd prin reglarea numărului de neutroni rezultați, se poate obține un regim staționar caracteristic funcționării reactoarelor nucleare (factorul de multiplicare $K = 1$).

Deoarece fisiunea nucleelor grele se produce întîmplător, cam în 30 de moduri diferite, la fisiune rezultă circa 300 de radioizotopi, denumiți *produși de fisiune*, ai celor 35 de elemente de la mijlocul sistemului periodic, cuprinse între zinc și europiu. Randamentul produselor de fisiune se exprimă cu ajutorul *curbelor randament-masă*, care au caracter asimetric pronunțat (fig. 12.11). Printre radioizotopii formați, cu randament mare, se numără: ^{91}Y , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{93}Zr , ^{97}Zr , ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{140}Ba și ^{131}I .

K. A. Petrijae și G. N. Flerov au descoperit că fisiunea nucleară poate să aibă loc și spontan, în absența unei surse de neutroni. De exemplu, la 1 kg ^{235}U se produc 5–6 fisiuni spontane pe secundă, fenomenul fiind caracteristic mai multor nuclee grele din familia actinoidelor. Timpii de înjumătățire la dezintegrarea prin fisiune spontană variază în limite foarte largi, de la 10^{21} a pentru ^{232}Th pînă la 30 min la ^{256}Md .

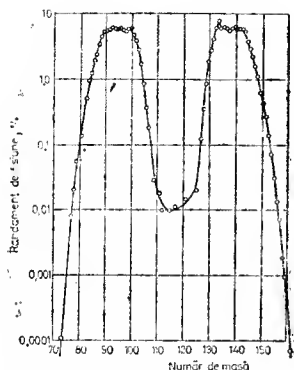


Fig. 12.11. Curba asimetrică randament-masă la fisiunea uraniului-235.

(de tip CaC_2); $\text{An} = \text{Th}-\text{Pu}$. Carburile au aspect metalic, sînt foarte reactive, iar cu apa hidrolizează, fapt care reclamă păstrarea lor în atmosferă inertă și lipsită de umiditate. Elementele de la toriu la plutoniu formează siliciuri de tipul: AnSi_2 și AnSi , uraniul chiar și U_3Si_2 . Încălzite în stare fin divizată, în atmosferă de azot, trec în azoturi de tipul AnN , unde $\text{An} = \text{Th}-\text{Am}$, hidrolizabile cu apa. Unele actinoide reacționează la cald cu sulfurul, seleniul și telurul formînd următoarele combinații:

AnS ; $\text{An} = \text{Th}-\text{Pu}$;
 An_2S_3 ; $\text{An} = \text{Ac}-\text{Cf}$;
 AcS_2 ; $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$;
 US_3 ;
 Pu_3S_4 ;

AnSe ; $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$;
 An_2Se_3 ; $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$;
 AnSe_2 ; $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$;
 USe_3 ;
 An_3Se_4 ; $\text{An} = \text{U}-\text{Am}$;

AnTe ; $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$;
 An_2Te_3 ; $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$;
 AnS_2 ; $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$;
 UTe_3 .

Dintre ele, cele mai stabile sînt sulfurile, iar telururile au cea mai scăzută stabilitate. Spre deosebire de monocalcogenurile: ThS , ThSe , US , USe care sînt conductorii de tip metalic, PuSe are proprietăți de semiconductor de tip p . Pe cînd disulfura de toriu, ThS_2 , este un izolator electric, dicalcogenurile de uraniu prezintă proprietăți de semiconductori. Monocalcogenurile se evidențiază și prin puncte de topire foarte înalte.

Față de acizii minerali se comportă diferit. Pe cînd toriul nu se dizolvă în acizi diluați, fiind atacat numai de acidul clorhidric concentrat și de apa regală, cînd rezultă ThCl_4 , uraniul reacționează ușor cu acizii

clorhidric și sulfuric, care îl transformă în UCl_4 respectiv $\text{U}(\text{SO}_4)_2$. Acidul azotic pasivizează toriul, dar dizolvă uraniul, transformându-l în $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, fără a-l pasiviza. Acidul acetic și hidroxizii alcalini diluați nu reacționează cu uraniul. Având caracter reducător, uraniul deplasează din soluțiile apoase metalele care sînt situate după el în seria tensiunilor, începînd cu staniul.

Neptuniul și plutoniul avînd potențiale de oxidare diferite de uraniu, pe baza lor se pot realiza reacții de oxido-reducere care să permită separarea între ele.

Așa cum s-a menționat, actinoidele ușoare prezintă mai multe stări de oxidare. La toriu combinațiile cele mai stabile sînt cele în starea de oxidare (IV), la protactiniu starea de oxidare (V), iar la uraniu, neptuniu, plutoni și americu, deși funcționează în stările de oxidare (III—VI), cea mai importantă este starea de oxidare (VI), cu excepția americului la care este (III).

Din punct de vedere chimic, toriul se aseamănă cu lantanoidele și cu zirconiu, iar protactiniu este analog cu tantalul, de care se deosebește prin proprietățile bazice. Americiul, de asemenea, reamintește lantanoidele, în special analogul său europiu.

Începînd cu elementul 93 (curiu), transuranienele grele se caracterizează prin starea de oxidare (III), deși la fermiu, mendeleeviu și nobeliu sînt indicații despre existența și a stării de oxidare (III).

Dealtfel, începînd cu elementul fermiu, chimia elementelor cu $Z = 100-103$ a fost studiată numai în soluții apoase la nivelul indicatorilor, probabil în cantități de ordinul 10^{-18} g sau mai puțin. La nivel de trăsori actinoidele se antrenează cu ajutorul purtătorilor (LaF_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ etc).

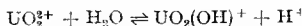
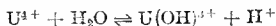
În soluții apoase, compoziții chimice ale actinoidelor se remarcă, în mod deosebit, prin capacitatea lor de a hidroliza, aceste procese variînd în funcție de starea de oxidare, în ordinea:



Dealtfel, hidroliza ionilor An^{4+} și An^{3+} se face cu atît mai ușor cu cît numărul atomic Z este mai mare, procesul fiind invers în cazul ionilor AnO_2^+ și AnO_2^{2+} . Pentru compoziții actinoidelor în stările de oxidare (III) și (IV), procesele de hidroliză variază în ordinea:

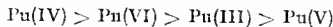
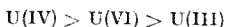


În cazul uraniului (IV) și (VI), reacțiile de hidroliză ce au loc la interacțiunea cu moleculele de apă conduc inițial la formarea de monomeri, conform reacțiilor:



În continuare se obțin specii polinucleare de forma: $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})^+$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$... $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_4^{2-}$, respectiv $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ pînă la complecși polinucleari, polimeri cu grade diferite de asociere cum este $\text{UO}_2[\text{UO}_2(\text{OH})_2]_n^{2+}$.

Tendința de hidroliză manifestată de ionii de uraniu și plutoniu are loc în ordinea :



12.2.3. Întrebuințări

Una din cele mai remarcabile utilizări a actinoidelor fisionabile o constituie *reactorul nuclear*, o instalație statică în care se pot realiza, menține și controla reacțiile nucleare de fisiune în lanț. După energia neutronilor care provoacă reacția de fisiune, ele se pot clasifica în reactoare cu neutroni termici, intermediari sau rapizi. Cele mai răspândite sînt reactoarele cu neutroni termici (fig. 12.12). În principal, acestea se compun din :

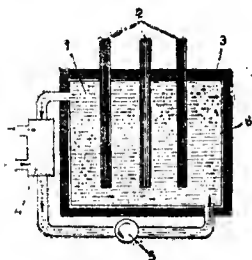


Fig. 12.12. Secțiune printr-un reactor nuclear cu neutroni termici de tip omogen :

1 — combustibilul nuclear în amestec cu moderatorul, cu rol de agent termic;
2 — bare de reglare a fluxului de neutroni;
3 — reflector;
4 — schimbător de căldură;
5 — pompă de circulație;
6 — ecran de protecție biologică.

— *zona activă*, care conține combustibilul nuclear (^{235}U , ^{238}U sau ^{239}Pu), materiale structurale (mantale de susținere etc.) și moderatorul (apă, apă grea, carbon etc.), cu rolul de a reduce energia neutronilor;

— *reflectorul* (grafit, toriu, uraniu-238 etc.), material care înconjoară zona activă, reducînd pierderile de neutroni prin suprafața reactorului;

— *fluidul de răcire* (apa, apă grea, sodiul etc.) este un agent termic care evacuează din reactor căldura rezultată în urma reacțiilor de fisiune;

— *materiale de reglare a puterii reactorului* (bor, cadmiu etc.) cu secțiune eficace mare de absorbție a neutronilor;

— *ecrane de protecție biologică* (betoane grele, plumb, apă etc.) pentru absorbția și atenuarea radiațiilor nucleare.

După modul cum se consumă combustibilul nuclear, reactoarele nucleare se împart în :

— *reactoare regenerative*, cu ^{238}U îmbogățit cu ^{235}U . Ele consumă uraniul-235 pentru producerea energiei nucleare și uraniul-238 pentru transformarea sa, sub acțiunea neutronilor, în plutoniu-239 (combustibil nuclear);

— *reactoare reproducătoare*, care produc o cantitate de material fisibil mai mare decît cea consumată pentru obținerea energiei nucleare;

— *reactoare neregenerative*, care consumă combustibilul nuclear numai pentru producerea energiei nucleare, fiind utilizate în centralele atomoelectrice, ca motoare de nave etc.

Centralele atomoelectrice sînt ansambluri care transformă succesiv energia nucleară în energie termică — în reactoarele nucleare, energia termică în energie mecanică — în turbinele cu abur sau gaz și, în cele din urmă, energia mecanică în energie electrică — în generatoarele electrice (fig. 12.13), fiind cunoscute instalații care produc pînă la 1 000 MW energie electrică. În condițiile crizei energetice, aceștia sînt o alternativă pentru ieșirea din impas. În prezent reactoarele nucleare se folosesc pentru producerea de radioizotopi necesari cercetării științifice și în transporturi la propulsarea unor nave mari (portavioane, spărgătoare de gheață), a submarinelor, fiind proiecte pentru propulsia rachetelor cosmice. Pentru satisfacerea nevoilor de apă potabilă, reactoarele nucleare se folosesc la desalinizarea apei de mare, în prezent funcționînd astfel de uzine care distilă apa sărată.

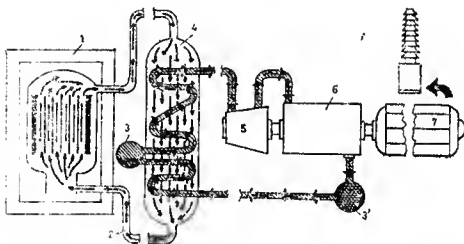
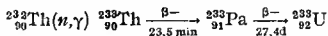


Fig. 12.13. Schema de principiu a unei centrale atomoelectrice:
1 — reactor nuclear; 2 — agent termic; 3 — pompe de circulație; 4 — schimbător de căldură; 5 — turbină; 6 — condensator; 7 — generator electric.

Alte surse de neutroni. Actinoidele, în special ^{230}Pu și ^{241}Am , funcționează ca surse de radiații α capabile să provoace prin interacțiune cu beriliul reacții nucleare $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$, astfel de surse putînd produce fluxuri de neutroni de ordinul 10^6 — 10^7 n/s. Izotopul de californiu-252, care fisionnează spontan ($T = 60$ d), emite $3 \cdot 10^9$ n/mg·s, constituind o sursă apreciabilă de neutroni comparabilă cu cea produsă de un reactor nuclear. Toriul stă la baza sintezei uraniului-233, alt combustibil nuclear deosebit de valoros:



Bateriile radioactive realizează conversia căldurii rezultate la absorbția radiațiilor α , emise de o sursă de plutoniu-238, în electricitate, prin efect termoelectric, utilizînd un termoelement format din siliciură de cobalt sau telurură de plumb. Prin introducerea semiconductorilor se poate face conversia directă, prin efect termoelectric, a căldurii în curent electric,

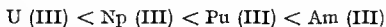
obținându-se generatori cu o putere de 2,8–63 W, cu o sursă de plutoniu-238, capabil să funcționeze câțiva ani fără întrerupere.

Bomba atomică are la bază reacția necontrolată de fisiune a uraniuului-235 sau plutoniului-239, atunci când se atinge o anumită masă critică. Explozia atomică se poate utiliza pașnic la lucrări de excavare, lacuri artificiale etc.

12.2.4. Combinații

Combinații în starea de oxidare (III). Actinoidele ușoare (Th-Am), cu excepția americului, formează combinații în starea de oxidare (III) foarte nestabile, care se oxidează repede în aer. Ele există mai ales în soluții apoase, pe care le colorează în roșu (U^{3+}), roz-purpuriu (Np^{3+}), albastru-violet (Pu^{3+}), care se obțin prin reducerea unor compuși ai elementelor respective, din stări de oxidare superioare.

În soluții apoase ele se remarcă prin tendința de hidroliză, care variază în ordinea :



Uranul (III) este practic cel mai puțin stabil, iar ionii săi există numai în soluții puternic acide. Ionii de Np^{3+} se oxidează, de asemenea ușor, în aer sau sub acțiunea sărurilor de fier (III). Spre deosebire de acestea, combinațiile de americu (III) în soluție apoasă sînt foarte stabile și colorează soluțiile în roz, iar în mediu de agenți complexanți formează ioni complecși cu acizii: oxalic $[Am(C_2O_4)_2]^-$, citric $[Am(cit)_2]^-$, tartric $[Am(tart)_2]^-$ și alții.

Printre compușii lor studiați în stare solidă se remarcă oxizii Pu_2O_3 și Am_2O_3 , cu rețea cubică de tip $C-M_2O_3$ și trihalogenurile AnX_3 cu toți halogenii, dintre acestea, trifluorurile AnF_3 ($An = U, Np, Pu, Am$) cristalizează în rețele hexagonale (tip LaF_3), tribromurile $AnBr_3$ și triiodurile AnI_3 prezintă rețele stratificate ortorombice (tip $PuBr_3$), iar triclorurile $AnCl_3$ prezintă rețele hexagonale (tip UCl_3).

Combinațiile de americu (III) sînt cele mai stabile și caracteristice, reamintind comportarea lantanoidelor, respectiv a omologului său europiu. În stare solidă au fost preparați oxidul Am_2O_3 , cu structură cubică centrată, hidroxidul $Am(OH)_3$ — precipitat gelatinos amorf care trece în stare cristalină (hexagonal), precum și toate trihalogenurile AmX_3 ; $X = Cl, F, Br, I$. Trifluorura are structură hexagonală (tip LaF_3), triclorura de culoare roz este higroscopică, în apă formează hidrați solubili de forma $[AmCl_2(H_2O)_6]^+$, iar prin hidroliză generează oxiclorigen de americu, $AmOCl$, și formează complecși cu halogenurile alcaline de forma: $Cs[AmCl_4]$ și $Cs_3[AmCl_6]$. Tribromura $AmBr_3$ este higroscopică și solubilă în apă, iar triiodura (AmI_3) dimorfă cristalizează în rețele ortorombice stratificate (tip $PuBr_3$) sau în rețea hexagonală.

La actinoidele ușoare (III) s-au sintetizat și unele săruri simple sau complexe cu oxoanioni, cum sînt: $U_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$; $Pu_2(SO_4)_3$; $Pu_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$; $n = 7; 5$; sulfatul dublu de uraniu și sodiu, $NaU(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, sulfatul dublu de neptuniu și amoniu, $NH_4Np(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, albastru, sulfatul de plutoniu, $Pu_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, sulfații de americu, $Am_2(SO_4)_3$ și

$\text{Am}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 5; 1$; sau din grupa carbonaților: $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — roz și $\text{Na}_3[\text{Am}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se menționează că pînă în prezent nu s-a semnalat nici un azotat al actinoidelor în starea de oxidare (III).

Actinoidele grele se caracterizează prin faptul că singura stare de oxidare stabilă și reprezentativă este starea de oxidare (III), cu excepția nobeliului, la care starea de oxidare (II) este mai stabilă și se aseamănă cu comportarea ionilor de elemente alcalino-pămîntoase.

Spre deosebire de curium, berkelium, californium și einsteinium, la care s-au preparat și studiat compuși în stare solidă, elementele de la einsteinium la laurențiu au fost studiate numai în soluție la scară de trasori, cînd formează specii de An^{3+} sau specii complexe care pot fi antrenate de purtători (LaF_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ etc.).

Cercetările în soluții apoase ale compușilor cu activitate specifică marc sînt îngreunate din cauza emisie de radiații α , care produc radioliza apei cu degajare de hidrogen, oxigen și formare de apă oxigenată. În particular, sub acțiunea radiațiilor proprii, soluțiile sărurilor de curium (III) se încălzesc apreciabil, se evaporă și stropesc, fiind necesară manipularea în condiții speciale, caracteristice lucrului cu substanțe radioactive. La întinerie, compușii săi luminează puternic, putînd fi fotografiați.

Dintre compușii în stare solidă se menționează oxizii Cm_2O_3 , cu rețea cubică (tip $\text{C}-\text{M}_2\text{O}_3$), Bk_2O_3 și Cf_2O_3 , trihalogenurile AnX_3 cu toți halogenii ai Cm, Bk și Cf, la einsteinium fiind descrisă numai EsCl_3 hexagonală (tip UCl_3). Dintre celelalte trihalogenuri, CmBr_3 are structură ortorombică stratificată (tip PrBr_3), BkF_3 — rețea ortorombică (tip YF_3), iar BkBr_3 — rețea hexagonală (tip UCl_3). Au fost preparate și oxihalogenuri de forma BkOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) și EsOCl , toate cu structură antiprismatică stratificată (tip PbFCl). În stare de oxidare (III) toate actinoidele de la americium la californium (inclusiv) formează hidroxizi $\text{An}(\text{OH})_3$, precipitate amorphe care la cald devin cristaline.

Dintre sărurile oxoacizilor se menționează: $\text{K Cm}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{CmPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, iar dintre combinațiile complexe: $[\text{BkCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$; $\text{Cs}_3[\text{BkCl}_6]$.

Combinații în starea de oxidare (IV). În primul rînd, starea de oxidare (IV) este caracteristică pentru toriu. Totodată, ea ocupă un loc important și în chimia uraniului, neptuniului și plutoniului, fiind prezentă la toate actinoidele cuprinse între toriu și berkelium.

Dioxizii LnO_2 , unde $\text{Ln} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$, sînt substanțe cristaline cu rețele cubice de tip fluorină, izomorfe. Se obțin mai ales prin descompunerea termică a oxalaților și hidroxizilor. ThO_2 — pulbere albă, cristalină, refractară (p.t. 2800°C), are proprietăți adsorbante și catalitice. Dioxidul de uraniu, UO_2 — negru-brun, solubil în acizi, prin încălzire în oxigen trece în U_3O_8 . Dioxizii de uraniu și plutoniu se folosesc în calitate de combustibili nucleari. Capacitatea lantanoidelor de a forma tetrahalogenuri scade de la fluor la iod, astfel că toate elementele de la Th—Cf formează tetrafluoruri; tetraclorurile sînt cunoscute numai

la elementele Th—Pu, tetrabromurile la Th—Np, iar tetraiodurile se întâlnesc numai la toriu, protactiniu și uraniu :

ThF₄, PaF₄, UF₄, NpF₄, PuF₄, AmF₄, CmF₄, BkF₄, CfF₄;

ThCl₄, PaCl₄, UCl₄, NpCl₄, PuCl₄;

ThBr₄, PuBr₄, UBr₄, NpBr₄;

ThI₄, PaI₄, UI₄;

Tetrafluorurile sînt puțin solubile în apă și se utilizează pentru obținerea actinoidelor în stare metalică, prin reducere metalotermică sau, pentru obținerea fluorurilor superioare (UF₆, NpF₆, PuF₆), prin oxidare cu fluor elementar. Ele au capacitatea de a forma combinații complexe cu numere de coordinare 5–8: M^{IV}[AnF₅]; M^{IV}[AnF₆]; M^{IV}[AnF₇]; M^{IV}[AnF₈].

Celelalte tetrahalogenuri, AnX₄; X = Cl, Br, I, sînt, de asemenea substanțe volatile, care sublimază în vid la 500°C, solubile în apă, higroscopice și ușor hidrolizabile, capabile să genereze acidocomplecși de tipul M^{IV}[AnX₆], unde X = Cl, Br, I, iar An = Th—Pu. Dintre ele, tetraclorura de plutoniu, PuCl₄, se cunoaște numai în stare gazoasă în prezență de clor, iar tetrabromura de neptuniu, NpBr₄, se descompune termic.

Actinoidele ușoare, mai ales toriul și uraniul, formează o varietate mare de compuși simpli și coordinați cu oxoacizii. Printre oxocarbonați se află ThO(CO₃)·2H₂O, PuO(CO₃)·2H₂O precum și carbonatocomplecși de toriu: [Th(CO₃)₃]⁴⁻ și [Th(CO₃)₅]⁶⁻.

Din mediu de acid azotic s-au separat cristalohidrații: Th(NO₃)₄·nH₂O (n = 2, 4, 5, 6), Np(NO₃)₄·2H₂O și Pu(NO₃)₄·5H₂O, singurul azotat anhidru obținut fiind Th(NO₃)₄, o substanță albă, solubilă în apă. În soluțiile azotice de neptuniu (IV) și plutoniu (IV) au fost identificați ionii complecși: [Np(NO₃)₂]²⁺, [Np(NO₃)₆]²⁻ respectiv [Pu(NO₃)₂]²⁺, [Pu(NO₃)₅]⁻ și [Pu(NO₃)₆]²⁻. În cazul plutoniului (IV), soluțiile concentrate în acid azotic se colorează în verde, spre deosebire de cele diluate, care prezintă culori de la roșu la cafeniu.

Toriul, uraniul și plutoniul în stare de oxidare (IV) pot da naștere la sulfați anhidri de tipul An(SO₄)₂ sau hidratați cu 4 sau 8 molecule de apă An(SO₄)₂·nH₂O; n = 4; 8, substanțe solubile în apă și hidrolizabile. Corespunzător uraniului (IV) s-a izolat un sulfat bazic de formă U(OH)₂SO₄, cu structură constind din antiprisme dispuse sub formă de lanțuri și un hexamer de tip cluster, [U₆O₄(OH)₄](SO₄)₆, cu structură antiprismatică.

Prin tratarea sărurilor de toriu (IV) cu fosfat de sodiu, precipită Th₂(PO₄)₄·xH₂O, iar în exces de reactiv este posibilă formarea de ioni Th(H₂PO₄)³⁺. Celelalte actinoide ușoare, în stare de oxidare (IV), sub acțiunea Na₃PO₄ sau NaH₂PO₄, precipită fosfați de tipul: M(HPO₄)₂·xH₂O (M = U, Np, Pu), care prin calcinare trec în MP₂O₇. La plutoniu (IV) s-a sintetizat și compusul Pu₃H(PO₄)₃·xH₂O, iar în soluții apoase de acid fosforic s-a identificat [Pu(HPO₄)₄]⁴⁻.

Combinații în starea de oxidare (V). Starea de oxidare (V) este caracteristică pentru protactiniu și neptuniu, fiind cunoscute unele combinații și la uraniu. Se cunosc oxizii Pa₂O₅, U₂O₅ și Np₂O₅, cel mai impor-

tant fiind Pa_2O_5 , care prezintă 5 modificații cristaline, solubil în acid fluorhidric sau sulfuric concentrat. Pentafluorurile de protactiniu, uraniu și neptuniu (PaF_5 , UF_5 , NpF_5) sînt nestabile la temperaturi înalte, disproporționînd în tetra- și hexafluorurile corespunzătoare. Ele generează combinații complexe de forma: $\text{M}^{\text{IV}}[\text{AnF}_6]$ și $\text{M}^{\text{IV}}[\text{AnF}_8]$, unde $\text{An} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$. Dintre ele, cele mai stabile la hidroliză sînt combinațiile complexe ale protactiniului. Pentacloruri și pentabromuri se cunosc numai la protactiniu și uraniu, extrem de sensibile la umiditate, care hidrolizează în soluție apoasă. La cele de uraniu reacția este însoțită de disproporționare. Singura pentalodură cunoscută în cadrul actinoidelor este cea de protactiniu — PaI_5 .

Dintre sărurile oxoacizilor se menționează oxoazotații: $\text{PaO}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și sulfato-complecși: $\text{H}_3[\text{PaO}(\text{SO}_4)_3]$ și $\text{H}[\text{PaO}(\text{SO}_4)_2]$.

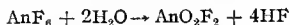
Combinațiile de neptuniu (V) sînt stabile numai în soluții concentrate de acid clorhidric sau azotic, cînd prezintă o colorație albastră-verzuie. În mediu de acid sulfuric disproporționează trecînd în compuși tetra- și hexavalenți. În soluție apoasă, combinațiile de neptuniu (V) hidrolizează trecînd în compuși conținînd ionul NpO_2^+ , cum sînt NpO_2Cl , NpO_2NO_3 etc.

Combinații în starea de oxidare (VI). Starea de oxidare (VI) este caracteristică, în special, pentru uraniu și plutoniu, fiind înțîlnită și la neptuniu și americu, mai rar sub formă de cation An^{6+} , cel mai frecvent sub formă de ioni AnO_2^{2+} , ca urmare a mării tendințe a compușilor respectivi de a hidroliza. Denumiți *uranil* — UO_2^{2+} , *neptunil* — NpO_2^{2+} , *plutonil* — PuO_2^{2+} respectiv *americil* — AmO_2^{2+} , acești ioni se comportă ca ioni divalenți. Singurul trioxid cunoscut la actinoide este cel de uraniu, UO_3 , de culoare galben-aprins, care prezintă 6 forme cristaline și una amorfă. Prin încălzire toate trec în U_3O_8 (uranatul de uran), trigonal, negru-verde, oxidul cel mai stabil al uraniului, la care se ajunge prin calcinarea majorității compușilor de uraniu la 700–1100°C.

Un oxid analog izostructural formează și neptuniul, Np_2O_7 . Se cunoaște și un peroxid de uraniu, $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pulbere alb-galbenă, care se obține prin tratarea sărurilor de uranil cu apă oxigenată.

Uranilul, neptuniul și plutoniul formează și o serie de monohidrați ai trioxidilor, în realitate hidroxizi de actinil: $\text{AnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{AnO}_2(\text{OH})_2$, solubili în acizi minerali cu formare de săruri de actinil. Singurele hexahalogenuri cunoscute la actinoide sînt hexafluorurile UF_6 , NpF_6 , PuF_6 și hexaclorura de uraniu, UCl_6 . Hexafluorurile sînt substanțe volatile, cu puncte de topire joase, fapt pentru care compusul de uraniu UF_6 se utilizează la îmbogățirea prin procedee fizico-chimice (difuziune gazoasă) a uraniului-235, combustibil nuclear.

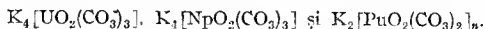
În contact cu apa, toate hidrolizează puternic, chiar la temperatura ambiantă, cu formare de săruri de actinil:



La fel se comportă și UCl_6 . Hexafluorurile au caracter puternic fluorurant, iar compusul cu uraniu generează complecși cu numere de coordinare mari: $\text{M}^{\text{IV}}[\text{UF}_7]$ și $\text{M}^{\text{IV}}[\text{UF}_8]$.

În chimia actinoidelor care pot funcționa în starea de oxidare (VI), un loc important îl au compuşii de actinil, conținând ioni AnO_2^{2+} . Uraniul este singurul actinoid la care s-au sintetizat săruri de actinil cu toți halogenii, UO_2X_2 ; $X = F, Cl, Br, I$, cristale galbene, fluorescente, deliquescente, ușor solubile în apă, hidrolizabile și generatoare de combinații complexe de tipul: $M_1^I[UO_2X_4]$, $M_2^I[UO_2X_5]$, $M_3^I[UO_2X_6]$; $M^I = Na, K, NH_4$. La neptuniu și plutoniu s-au preparat derivații cu fluor și clor, NpO_2X_2 și PuO_2X_2 ; $X = F, Cl$, iar la americu, numai fluorura de americu, AmO_2F_2 .

Ionii de actinil dau naștere la săruri cu numeroși oxoanioni. Printre aceștia se menționează carbonații de uranil, UO_2CO_3 , și de plutonil, PuO_2CO_3 , precum și o serie de carbonatocomplecși de actinil, cum sînt:

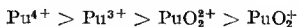


Din soluții de acid azotic s-au separat azotați de actinil: $AnO_2(NO_3)_2$; $An = U, Np, Pu, Am$. În particular, azotatul de uranil, $UO_2(NO_3)_2$, se prezintă sub formă de cristale tabulare, galben-lămiie, puternic fluorescente, deliquescente și solubile în apă. În prezență de săruri alealine, se transformă în săruri complexe de tipul $M^I[UO_2(NO_3)_3]$.

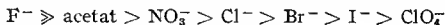
Uraniul (VI) formează un sulfat de uranil, $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ — cristale rombighe de culoare galben-lămiie, solubile în apă, care hidrolizează cu caracter acid. Se cunosc și sulfați de neptuniu, $NpO_2SO_4 \cdot xH_2O$ și de plutoniu, PuO_2SO_4 , precum și sulfatocomplecși: $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ și $[PuO_2(SO_4)_3]^{4-}$.

Sub acțiunea hidroxizilor alcalini sau de amoniu, sărurile de uranil precipită diuranați de forma $M_2^I U_2O_7$; $M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4$, de culoare portocalie, greu solubili în apă. În mod asemănător se comportă și sărurile de neptuniu și plutoniu, care, în condiții similare, precipită săruri de di-neptuniu, $M_2^I Np_2O_7 \cdot xH_2O$, brun-roșcate, respectiv săruri de diplutoniu, $M_2^I Pu_2O_7$; $M^I = Na, NH_4$.

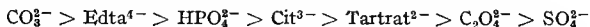
Combinații complexe. Capacitatea actinoidelor de a forma combinații complexe depinde de sarcina și mărimea ionului precum și de tipul liganzului. În general, cu cît raza ionului metalic este mai mică, probabilitatea de complexare crește, scăzînd pe măsură ce crește raza ionului. Sarcina ionului metalic are o influență inversă, în cazul uraniului și plutoniului, tendința de complexare variînd în funcție de starea de oxidare în ordinea:



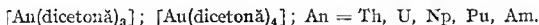
După capacitatea de complexare, liganzii monodentați pot fi situați în ordinea:



Pentru liganzii polidentiați ordinea este:



Cele mai stabile combinații complexe pe care le pot forma actinoidele sînt fluorocomplecși de tip: $M^3[AnF_4]$; $An = U, Pu, Am$; $M^3_2[AnF_6]$; $An = Th-Cm$; $M^3_3[AnF_7]$; $An = Pa-Pu$; $M^3_4[AnF_8]$; $An = Th, U, Pu$. De asemenea, sînt stabile și combinațiile complexe conținînd liganzi care au ca atom donor oxigenul, cum sînt cele cu β -dicetonele. De exemplu:



O stabilitate bună prezintă și complecși cu acizi monocarboxilici, cum sînt cei cu acidul acetic de forma $[AnO_2(CH_3COO)_3]^-$; $An = U, Np, Pu, Am$. Stabilitatea acetaților complecși, în cazul actinoidelor în stare de oxidare (VI), variază în ordinea:



iar în cazul actinoidelor în starea de oxidare (III), în ordinea:



Dintre compuși organometalici se menționează cei cu pentadienilul de forma: $An(C_5H_5)_4$; $An = Th, Pa, U, Np$, și $An(C_5H_5)_3$; $An = U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf$.

12.3. Transactinoidele și superactinoidele

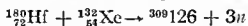
Pe bază de calcule s-a acreditat ideea existenței unor elemente supergrele cu $Z > 103$ și posibilitatea formării perioadei a opta cu elemente avînd $Z > 118$, iar odată cu elementul 125 să aibă loc ocuparea învelișului electronic 5g care s-ar termina cu elementul 154.

În urma unor calcule teoretice complicate efectuate cu ajutorul computerelor, s-a dedus că elementele tranzitionale din cea de-a IV-a serie, cu $Z = 104-112$, au electronul distinctiv situat într-un orbital 6d, avînd o comportare analoagă cu elementele situate între Hf—Hg. Deși formal sînt elemente din blocul d, au fost tratate în această secțiune.

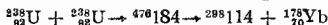
Următoarele elemente, cu $Z = 113-118$, își completează învelișul electronic 7p, urmînd să manifeste comportări comparabile cu ale elementelor aflate între Tl—Rn. În continuare, ar urma construirea unei noi perioade, a opta, care ar începe cu elementele 119 și 120, omologi ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase și ar continua cu elementele 121 pînă la 154, o nouă serie tranzitională de 32 de elemente „superactinoide”, în care electronul distinctiv se va afla într-un orbital 5g care, foarte probabil, se va ocupa simultan cu orbitalul 6f, fără a se mai distinge între ele.

Sinteza acestor nuclee se realizează cu ajutorul reacțiilor nucleare cu ioni grei, pe baza următoarelor modele:

— *reacții cu formarea nucleului compus*. De exemplu:



— *reacții de tip fuziune-fisiune*, cînd nucleul țintă fuzionează cu nucleul proiectil și, după aceea, fisionează. De exemplu:



Dintre elementele transactinoide au fost sintetizate și studiate următoarele :

- *Rutherfordiu* (Rf) s-a obținut prin iradierea californiului-249 cu ioni de ^{12}C , pe baza reacției nucleare :



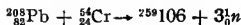
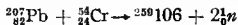
Nucleul ^{267}Rf are $T = 4,5$ s și emite radiații α . Chimic el se comportă asemănător cu hafniul.

- *Hafniul* (Ha) s-a sintetizat prin iradierea californiului 249 cu ioni de ^{15}N , pe baza reacției :



Nucleul ^{260}Ha are $T = 1,6$ s, emite radiații α de 9 MeV și prezintă fisiune spontană $\sim 20\%$.

- *Elementul 106* se obține prin iradierea plumbului 207 sau 208 cu ioni ^{54}Cr , când rezultă $^{259}_{106}$ cu $T = 7$ milis, emițător α -activ :



Se cunoaște și nucleidul $^{263}_{106}$, cu $T = 0,9$ s, emițător α -activ.

În sistemul periodic elementele 104—109 sînt notate și nominalizate și astfel: $_{104}\text{Unq}$ -unilquadium; $_{105}\text{Unp}$ -unilpentium; $_{106}\text{Unh}$ -unilhexium; $_{107}\text{Uns}$ -unilseptium; $_{108}\text{Uno}$ -uniloctium; $_{109}\text{Unn}$ -unilnonium.

13. | Hidruri metalice

Datorită particularităților electronice ale atomului de hidrogen, care dispune de un singur orbital atomic 1s, neavînd nivele electronice interioare și posedînd electronegativitatea 2,1, comparabilă cu a borului și carbonului, hidrogenul se combină, în condiții bine determinate, cu majoritatea metalelor, formînd *hidruri*, combinațiile cele mai simple ale elementelor, cu o mare varietate de tipuri structurale și proprietăți specifice. De fapt hidruri veritabile conținînd ionul hidrură H^- sînt numai combinațiile hidrogenului cu metalele puternic electropozitive.

Compușii hidrogenului cu celelalte metale, în special tranziționale, care nu conțin ionul hidrură sînt sisteme complexe, interstițiale, formate din mai multe faze, în general nestoechiometrice, care uneori capătă proprietăți analoage aliajelor, numindu-se impropriu hidruri. Limitele între aceste categorii nefiînd întotdeauna bine conturate, o clasificare riguroasă a lor este dificil de realizat. Totuși, în linii mari distingem: *hidruri ionice, covalente, interstițiale* (metalice), *intermediare* între cele interstițiale și cele ionic sau covalente și *hidruri anionice*.

13.1. Hidruri ionice

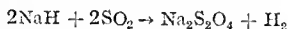
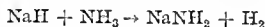
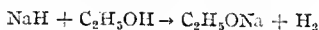
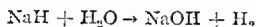
După cum s-a menționat, în reacție cu hidrogenul numai metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, în afară de beriliu și magneziu, au capacitatea de a forma hidruri ionice veritabile. Această comportare se datorește faptului că hidrogenul, care dispune de o foarte mică afinitate pentru electroni spre a forma ioni de hidrură H^- , numai în reacție cu elementele puternic electropozitive, caracterizate prin cele mai mici energii de ionizare, poate realiza configurații în care să fie prezenți ioni de M^{n+} și H^- .

Structural, hidrurile alcaline, substanțe solide incolore, cristalizează în rețea cubică de tip NaCl. Cele de calciu, stronțiu și bariu sînt alb-îcenușii și cristalizează într-o rețea cu simetrie ortorombică, în cadrul căreia, ionii metalici sînt împachetați într-o rețea hexagonal-compactă ușor deformată, iar ionii de hidrură H^- sînt dispuși în golurile rețelei

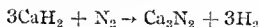
cristaline. Dihidrua de magneziu, substanță albă nevolatilă, posedă o rețea tetragonală de tip rutil și are proprietăți intermediare între cele care le prezintă BeH_2 covalentă și restul dihidruurilor din grupă, ionice. Având entalpiile de formare negative, hidruurile ionice sînt exoterme. În grupe, stabilitatea termică a lor scade cu creșterea caracterului electropozitiv al metalului, asemănător cu modul de variație a căldurilor de formare, hidrua de litiu și cele ale metalelor alcalino-pămîntoase propriu-zise, fiind mai stabile decît cele alcaline. Dealtfel, între stabilitățile hidruurilor alcaline și ale fluorurilor alcaline, există o mare asemănare.

Prin încălzire, hidruurile ionice se descompun înainte de atingerea punctului de topire, cu excepția hidruului de litiu, cea mai stabilă dintre hidruurile ionice, care se topește fără descompunere. Hidrua de magneziu, deși compactă, este stabilă în aer, iar în stare fin divizată se aprinde. Spre deosebire de hidruurile alcaline care la temperaturi relativ înalte se descompun în elemente, hidruurile metalelor alcalino-pămîntoase, pe măsură ce se descompun în componente, metalul rezultat formează, cu dihidrua în exces, o soluție solidă. Topite, hidruurile ionice disociază în ioni de M^{+} și H^{-} , prezentînd conductibilități mari, iar la electroliză separă metal la catod și degajă hidrogen la anod. Hidrua de sodiu se remarcă și prin faptul că se dizolvă în hidroxid de sodiu topit.

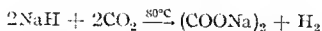
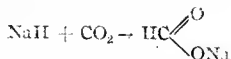
Insolubile în solvenți inerti, cu excepția hidruului de magneziu, puțin solubile în eter, hidruurile ionice reacționează energic cu apa, alcoolii, amoniacul și dioxidul de sulf, cu degajare de hidrogen. De exemplu :



Asemănător reacționează și hidrua de magneziu cu apa și metanolul. Spre deosebire de hidrua de litiu, care nu este atacată de halogenii, sau de acidul clorhidric gazos, hidruurile alcaline se aprind spontan în fluor sau în clor, iar cele alcalino-pămîntoase reacționează la cald cu halogenii, sulful și fosforul. Cu azotul reacționează la cald numai hidrua de litiu și dihidruurile metalelor alcalino-pămîntoase, formînd azoturi (Li_3N , Ca_3N_2 etc.). De exemplu :



Hidruurile alcaline reacționează și cu dioxidul de carbon, rezultînd formiat, iar la 80°C oxalat :



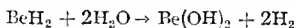
Datorită ionului hidrua H^{-} , care are un potențial de oxido-reducere de $-2,23$ V, hidruurile ionice se situează printre cei mai activi agenți reducători, putînd înlocui metalele alcaline, în special sodiul în reducerile din chimia organică.

13.2. Hidruri covalente

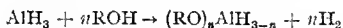
Beriliul și elementele din grupele IIIA — VIA formează cu hidrogenul compuși moleculari covalenți. Dintre ele, hidrura de beriliu — $(\text{BeH}_2)_n$ și hidrura de aluminiu — $(\text{AlH}_3)_n$ sînt polimeri cu punți de hidrogen (fig. 13.1).

La preparare, în cazul aluminiului, inițial se obține monomerul AlH_3 care se polimerizează repede la $(\text{AlH}_3)_n$, substanță necristalizată, autoinflamabilă.

Hidrurile de beriliu și de aluminiu — substanțe albe, amorfе și nevolatice, se descompun termic în elemente la 125°C respectiv 105°C , hidrura de beriliu fiind insolubilă în eter, pe cînd cea de aluminiu este ușor solubilă. Apa și metanolul descompun hidrura de beriliu cu degajare de hidrogen:



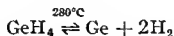
În reacție cu alcoolii, hidrura de aluminiu formează alcoxohidruri mixte și degajă hidrogen:



Din grupa IIIA, galiul mai formează un dimer Ga_2H_6 — lichid volatil, iar indiu un polimer $(\text{InH}_3)_n$ — substanță albă, stabilă termic pînă la 80°C , cînd se descompune în componente.

Metalele din grupele IVA — VIA formează hidruri moleculare de tip MH_{3-n} , unde $n = 4, 5, 6$, și anume: GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 , SbH_3 , BiH_3 și PoH_2 , care spre deosebire de celelalte hidruri covalente, în condiții normale, se găsesc sub formă de gaze incolorе, toxice, ușor volatile, hidrurile de germaniu și stibiu avînd miros caracteristic și neplăcut. Se lichefiază la temperaturi scăzute și se descompun termic în elemente la ușoară încălzire, hidrurile de plumb, bismut, și poloniu, chiar la temperatura camerei. Efectuînd descompunerea termică a hidrurilor gazoase în tuburi de sticlă, pe pereții lor se depun pelicule fine sub forma unor oglinzi metalice.

De exemplu:



Hidrura de stibiu, foarte solubilă în eter și benzen, se descompune chiar sub acțiunea luminii și arde cu flacără verzuie palidă, trecînd în Sb_2O_3 . De asemenea, ea se descompune și în contact cu apa, amoniacul, acidul clorhidric, halogenii, sulful, seleniul și permanganatul de potasiu. În contact cu hidroxizii alcalini sau cu acidul sulfuric se descompune și hidrura de bismut.

Hidrurile din seria MH_{3-n} au, de asemenea, caracter reducător. În acest sens, hidrura de staniu reduce AgNO_3 , AuCl_3 , HgCl_2 și alți compuși chimici.

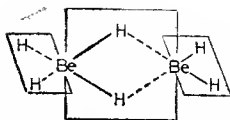


Fig. 13.1. Structura hidrurii de beriliu.

13.3. Hidruri interstițiale

Metalele tranziționale din grupele IVB—VIIB, în stare fin divizată, absorb hidrogenul la temperaturi ce variază de la metal la metal, generând hidruri metalice, sisteme interstițiale de compoziție nestoechiometrică, în realitate faze de soluții solide de hidrogen în metalul respectiv. Substanțe solide care, în general, nu sînt bine definite, hidrurile interstițiale au aspect metalic și culoare alb-argintie, pînă la cenușiu-neagră. Densitățile lor au valori mai mici decît ale metalelor pure, se sfîrșină cu ușurință, iar conductibilitățile lor sînt apropiate de ale metalelor de bază.

În aer se oxidează lent, iar la cald, sub acțiunea apei, se descompun cu degajare de hidrogen.

Cele mai interesante faze de soluții solide le întîlnim în cadrul sistemelor formate de metalele tranziționale, din subgrupele IVB—VB, cu hidrogenul (tabelul 13.1). În funcție de temperatură, fazele păstrează rețeaua metalului de bază (hexagonal-compactă sau cubică-centrată), în unele faze, prin distorsionare rețelele avînd simetria tetragonală sau ortorombică.

Dintre hidrurile acestor elemente, cele de vanadiu în stare fin divizată sînt mai puțin inflamabile decît pulberile metalice pure. Sub acțiunea electricității statice și a focului, ele se aprind ușor și ard, nemaiputînd fi stinse cu mijloace obișnuite, ci numai cu agenți speciali, cum ar fi dolo-mita măcinată. În contact cu apa, dioxidul de carbon sau hidrocarburile clorurate, reacționează cu explozie puternică.

Tabelul 13.1

Faze de soluții solide în sistemele metal-hidrogen, în metalele tranziționale din grupele IV B — VB.

Subgrupa IVB					Subgrupa VB				
Meta-lul	Structura metalului	Faza	Compoziția	Structura	Meta-lul	Structura metalului	Faza	Compoziția	Structura
Ti	α -hexagonală ($< 885^{\circ}\text{C}$) β -cubică-centrată ($> 885^{\circ}\text{C}$)	α	TiH _{0,087}	Hexagonală	V	Cubică centrată	α	VH _{0,05}	Cubică centrată
		β	TiH _{0,1-1}	Cubică centrată			$\alpha+\beta$	VH _{0,050,46}	—
		γ	TiH _{1,5-1,97}	Cubică cu fete centrate			β	VH _{0,7-0,80}	Tetragonal centrată
Zr	α -hexagonală ($< 885^{\circ}\text{C}$) β -cubică-centrată ($> 865^{\circ}\text{C}$)	α	Zr-H(saturat)	Hexagonală	Nb	Cubică centrată	γ	VH _{0,90-1,30}	Cubică compactă
		β	Zr-H(20%)	Cubică centrată			α	NbH _{0,0,11}	Cubică centrată
		γ	ZrH	Tetragonală			$\alpha+\beta$	NbH _{0,11-0,7}	—
		δ	ZrH _{1,59-1,67}	Cubică (fluorină)			β	NbH _{0,6-0,8}	Ortorombic cu simetrie cubică distorsionată
		ϵ	ZrH _{1,65-2,0}	Cubică (fluorină) distorsionată tetragonală				NbH ₂	Cubică (fluorină)
Hf	α -hexagonală (aproape compactă) β -cubică-centrată (870°C)	α	HfH _{0,0,02}	Hexagonală compactă	Ta	Cubică centrată	α	TaH _{0,0,2}	Cubică centrată
		δ	HfH _{1,63-1,81}	Cubică (cfc)			$\alpha+\beta$	TaH _{0,2-0,6}	—
		ϵ		Tetragonală cu fete centrate			β	TaH _{0,6-0,81}	Ortorombic

Dintre metalele din subgrupa **VIB**, numai cromul absorbe hidrogen, chiar la temperatura camerei, iar la prepararea cromului pe cale electrolitică rezultă două tipuri de hidruri de inserție: CrH -- hexagonală de tip anti-NiAs și CrH_2 -- cubică cu fețe centrate, fiind metastabile.

În grupa **VIII**, pînă în prezent, nu a fost pusă în evidență nici o hidrură definită. În schimb, telureții și reniții formează compuși K_2TeH_9 și K_2ReH_9 -- produși albi, ultimul fiind mai stabil și avînd o structură cu reniul, în centrul unei prisme trigonale (fig. 13.2.)

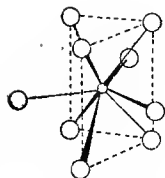


Fig. 13.2. Structura anionului ReH_9^{4-} .

Fierul, cobaltul și nichelul fac parte dintre metalele cu capacitate mică de dizolvare a hidrogenului, fără modificarea rețelei metalului de bază. În general, la temperaturi joase are loc un proces de absorbție fizică a hidrogenului care se fixează prin forțe van der Waals, iar la temperaturi ridicate se produce absorbție, care la început decurge rapid. Mai ales în cazul fierului, pătrunderea hidrogenului în rețeaua metalică are loc chiar prin decupare cu acid, la acoperirea electrolitică, dar mai ales la obținerea metalului pe cale electrolitică. Existența hidrurilor de tipul FeH_2 , FeH_3 , FeH_6 , CoH_2 , CoH , NiH_4 și NiH_2 a fost recent infirmată de lucrări de specialitate.

Deși afinitatea metalelor platinice pentru hidrogen este redusă, ele absorb cantități importante de hidrogen, chiar la temperatura ordinară, cînd se găsește sub formă de pulberi sau de catod compact, în produsele de electroază în mediu apos. Prin aceasta, rețeaua lor nu se modifică dar se dilată puțin, rezultînd un adevărat aliaj în care hidrogenul este atomic și ocupă interstițiile rețelilor. Dintre metalele platinice, rodiul și iridiul absorb cel mai puțin hidrogenul. Pulberile de ruteniu și osmiu precum și catozi comprecipitați din aceste metale absorb hidrogenul pînă la 183°C respectiv 208°C .

Paladiul absoarbe cel mai bine hidrogenul, respectiv un volum de paladiu absoarbe 2800 volume de hidrogen la temperatura camerei, formînd soluții solide de compoziția $\text{PdH}_{0,8-1,0}$ cu rețele cubice de tip NaCl, prin aceasta deosebindu-se net de platină și asemănîndu-se cu metalele tranziționale din grupele **IVB**—**VB**. Cantități foarte mari de hidrogen se absorb mai ales la electroliza unei soluții acide sau bazice, pe pulbere sau pe buretele de paladiu sau pe paladiul coloidal. Din punct de vedere chimic, hidrogenul absorbit pe paladiu este foarte activ, putînd reduce numeroase substanțe care, în mod normal, nu reacționează cu hidrogenul molecular.

13.4. Hidruri intermediare între cele ionice sau covalente

Metalele din grupele **IIIB**, **IB**, **IIB**, lantancidele și actinoidele formează hidruri intermediare cu comportare între cele interstițiale și cele ionice sau covalente. Acționînd asupra elementelor din grupa **IIIB** și a

lantanoidelor, la început hidrogenul se dizolvă în metalul respectiv și ulterior formează dihidură, LnH_2 , cu structură cubică de tip fluorină. La un exces de hidrogen, lantanoidele ușoare (La, Ce, Nd, Sm) pot fixa în continuare hidrogen, rezultând o fază unică omogenă $\text{LnH}_2 - \text{LnH}_3$, pe când dihidrurile de yttriu și a celorlalte lantanoid, cu excepția EuH_2 și YbH_2 , se transformă în trihidruri, LnH_3 , cu structură hexagonală.

În principal, ele se caracterizează prin proprietăți magnetice și electrice deosebite, odată cu creșterea conținutului de hidrogen comportându-se ca semiconductori. Față de hidrogen, actinoidele se comportă asemănător cu lantanoidele, în sensul că inițial se formează dihidruri (AcH_2 , NpH_2 , PuH_2 , AmH_2 , CmH_2) cu rețele cubice de tip fluorină și apoi rezultă trihidruri, care sînt fie hexagonale (NpH_3 , PuH_3 , AmH_3) sau sînt cubice cu fețe centrate, de tip β -W (PaH_3 , $\beta\text{-UH}_3$).

Elementele din grupa IB formează numai hidruri de tip MH. Dintre ele CuH — de culoare neagră, cu rețea cubică cu fețe centrate, nevolatilă, este foarte instabilă. Uscată la 55°C , se descompune încet, iar la 110°C cu explozie, descompunerea putînd fi spontană în atmosferă de hidrogen. AgH și AuH au fost identificate numai în fază gazoasă, pe cale spectroscopică.

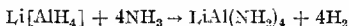
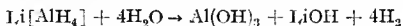
Elementele din grupa IIB formează dihidruri MH_2 — substanțe solide de culoare albă a căror stabilitate scade în grupă cu numărul atomic al metalului, la fel ca în grupa IIA. Astiel, HgH_2 este cel mai nestabil și se descompune în elemente chiar la -90°C , CdH_2 la -20°C , iar ZnH_2 la 80°C precum și sub acțiunea apei, acizilor sau bazelor.

13.5. Hidruri anionice sau complexe

Trihidrurile metalelor din grupa IIIA, în reacție cu hidrurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și altele formează hidruri anionice de formă generală $\text{M}^{n+}[\text{M}^{\text{III}}\text{H}_4]_n$, unde $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$, iar $\text{M}^{n+} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{U}^{4+}$ etc. Compuși cu aluminiul $\text{M}^{n+}[\text{AlH}_4]_n$ se numesc *alanafi* sau *hidruroaluminafi* și sînt cei mai importanți.

Structural conțin ionul $[\text{AlH}_4]^-$, în care aluminiul este coordinat tetraedric de 4 hidrogeni și cristalizează în rețele tetragonale de tip zircon, uneori distorsionate, avînd ca poliedru de coordinare dodecaedrul trigonal. Totodată, în cadrul moleculei de alanat se disting și două legături σ delocalizate ($\text{Al}-\text{H}-\text{Al}$), neliniare, tricentrice, bielectronice.

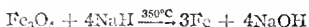
Alanafii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase se prezintă sub forma unor substanțe pulverulente sau cristaline, incolore, stabile în aer uscat la temperatura ordinară, puternic reducătoare și foarte sensibile la umiditate, alcoolii și amoniac lichid, cînd se descompun cu degajare de hidrogen. De exemplu:



În prezența unor solvenți organici, reacția cu apa poate fi moderată. Alanajii sînt ușor solubili în solvenți organici (eteri, tetrahidrofuran, dioxan etc.), cînd rezultă soluții foarte stabile. Dintre alanaji cel mai important este compusul cu litiu, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, iar dintre hidrurile anionice cu alte elemente centrale, se menționează $\text{Li}[\text{GaH}_4]$, un reducător mai moderat decît analogul cu aluminiu, $\text{Li}[\text{InH}_4]$ și $\text{Li}[\text{TlH}_4]$, substanțe de asemenea albe, cu caracter reducător.

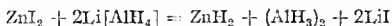
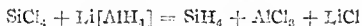
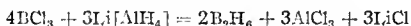
13.6. Întrebuințări

Hidrurile alcaline, în special hidrura de sodiu, cea mai importantă dintre ele, se utilizează în locul sodiului, în sinteze organice cum sînt reacțiile de condensare, prepararea aminoacizilor și cetonelor, polimerizarea butadienei și altele. Prin dizolvare în sodiu topit, hidrura de sodiu se folosește ca material de decapare, deoarece la 350°C reduce oxizii metalici:



În general, hidrurile ionice sînt agenți reducători energici. Hidrura de calciu se utilizează cu succes la prepararea, uscarea și purificarea hidrogenului, precum și la eliminarea urmelor de apă din unii solvenți organici (benzen, toluen, CCl_4). În metalurgie, CaH_2 se utilizează ca agent reducător la prepararea unor metale (Ti, Zr, V, Nb, Ta, U) din oxizii lor, ca dezoxidant al cromului și desulfurant al fierului și oțelurilor. Hidrura de bariu este un bun catalizator al reacțiilor de hidrogenare și dehidrogenare. Hidrurile interstițiale de vanadiu se utilizează drept catalizator în procesele de hidrogenare a stirenului și la fabricarea unor aliaje speciale.

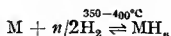
Hidrurile anionice, în special alanatul de litiu, fiind ușor solubile în solvenți organici, se utilizează ca soluții cu caracter puternic reducător în chimia organică și ca agenți de hidrogenare în chimia anorganică. Cu ajutorul $\text{Li}[\text{MH}_4]$, alchidele și cetonele se reduc la alcooli, esterii la alcooli primari și nitrili la amine. De asemenea, el se folosește la sinteza boranilor, silanilor, germanilor și altor hidruri metalice:



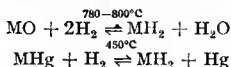
Soluția eterică a $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ reduce acetamida și acetonitrilul la etilenamine, acidul butiric la alcool butilic, acetona la alcool izopropilic și chinona la hidrochinonă. Fiind un agent reducător mai moderat ca $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, nu reduce alchidele, cetonele, esterii și nitrili aromatici.

13.7. Metode de obținere

Majoritatea hidrurilor metalice, în special cele alcaline, alcalino-pământoase și tranzitionale se obțin prin sinteză, direct din elemente, la temperaturi determinate în funcție de specia metalică:

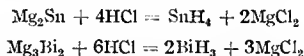


Hidrurile metalelor alcalino-pământoase se obțin prin încălzirea oxizilor sau a amalgamelor MHg în atmosferă de hidrogen:

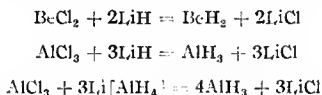


Hidrurile covalente ale elementelor din grupele IVA—VA se obțin prin acțiunea acizilor minerali asupra unor combinații intermetalice.

De exemplu:



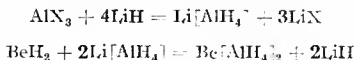
Hidrurile de beriliu și ale elementelor din grupa IIIA se obțin prin reacții de dublu schimb cu hidruri alcaline sau hidruri complexe. De exemplu:



Hidrurile interstițiale se obțin și prin disocierea unor halogenuri (TaCl₅, ThCl₄ etc.) pe fir de platină incandescentă, în atmosferă de hidrogen.

Hidrurile covalente și cele interstițiale se pot obține și prin electroliza unei soluții de acid sulfuric diluat (H₂SO₄ n/10) cu electrozi confecționați din metalul a cărui hidrură se sintetizează. Hidrogenul atomic degajat reacționează cu catodul, rezultând hidrura metalică.

Hidrurile anionice se obțin prin reacția dintre hidrurile alcaline și trihalogenurile elementelor din grupa IIIA sau prin reacția de dublu schimb între o hidrură ionică și una anionică. De exemplu:



Cel mai economic procedeu de obținere a alanaților alcalini constă din tratarea pulberii de aluminiu și a metalului alcalin, în mediu de tetrahidrofuran, la 140°C și în atmosferă de hidrogen:



14. Boruri metalice

Element cu electronegativitate apreciabilă (2,01), borul se combină cu aproape toate metalele, formînd, în majoritatea cazurilor, mai ales cu metalele tranzitionale, mai multe tipuri de boruri (tabelul 14.1). În funcție de conținutul în bor, acestea pot fi clasificate în: boruri interstițiale și boruri intermetalice.

14.1. Structură

În principal, structura borurilor este determinată de dimensiunile atomilor de bor și de metal, precum și de tendința accentuată a atomilor de bor de a se lega între ei.

Borurile interstițiale sînt tipice metalelor tranzitionale și ele rezultă în cazurile cînd rapoartele M/B depășesc valoarea 2 sau 3. Acestea sînt, de regulă, soluții solide nestoechiometrice, ale căror rețele conțin atomii de bor izolați, în lanțuri sau în plauri (tabelul 14.2).

— Rețelele borurilor de tip M_4B , M_3B și M_2B au incluși atomii de bor izolați, la distanțe care nu permit formarea de legături $B-B$. Dintre ele, cele mai importante sînt rețelele borurilor de tip M_3B și M_2B . Primele nu păstrează structura metalului de bază, ci adoptă pe cea ortorombică a cementitei (Fe_3C). Borurile dimetalice, M_2B , cristalizează în rețele tetragonale de tip $CuAl_2$, în care metalul formează straturi de antiprisme pătratică, iar atomii de bor se află izolați în interstițiile dintre aceste straturi, ca atomi izolați. Numai Be_2B prezintă rețele cubice de tip antifluorină. Crescînd conținutul în bor și dimensiunile atomilor metalici, atomii de bor tind să se unească, spre a forma succesiv perechi, lanțuri izolate în zigzag, lanțuri ramificate, lanțuri duble sau rețele stratificate (fig. 14.1).

— Borurile de tip M_3B_2 formează rețele tetragonale în cadrul cărora atomii de bor se găsesc sub formă de perechi izolate.

— Monoborurile MB , tipice majorității metalelor tranzitionale din grupele $IVB-VIIIB$, constau din rețele ortorombice care conțin atomii

Borurile elementelor.

Tabelul 1.41

[illegible]

de bor sub formă de lanțuri simple în zigzag, fiecare atom de bor aflându-se în mijlocul unei prisme trigonale, ale cărei colțuri sînt ocupate de atomi metalici, în ansamblu rețeaua putînd fi considerată ca hexagonal-compactă deformată. Varietățile α -MoB și α -WB se deosebesc numai prin faptul că adoptă rețea cristalină tetragonală. În cazul metalelor platinice, RhB și PtB cristalizează în rețele hexagonale de tip anti-NiB, în care atomii de bor au împachetare hexagonală, iar IrB în rețea hexagonală de tip ThSi₂.

Clasificarea borurilor interstițiale.

Tipul borurii	Structura cristalină (tipul)	Exemple de boruri
1. Boruri cu atomi de bor izolați		
M_4B	Ortorombică	Cr_4B , Mn_4B
M_3B	Ortorombică (cementită- Fe_3C)	Ta_3B , Re_3B , Co_3B , Ni_3B , Pt_3B
M_2B	Tetragonală ($CuAl_2$)	Ti_2B , Ta_2B , Cr_2B , Mo_2B , W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B
M_2B	Cubică (CaF_2)	Be_2B
2. Boruri cu perechi de atomi de bor izolați		
M_3B_2	Tetragonală	V_3B_2 , Nb_3B_2 , Cr_3B_2 , Mo_3B_2 , Ni_3B_2 , Cu_3B_2
3. Boruri cu atomii de bor în lanțuri simple, în zig-zag		
MB	Tetragonală	α - MoB , α - WB
MB	Ortorombică	TiB , VB , NbB , TaB , CrB , β - MoB , β - WB , MnB , FeB , CoB , NiB , RhB , PtB
4. Boruri cu atomii de bor în lanțuri duble în zig-zag		
M_3B_4	Ortorombică	Zr_3B_4 , V_3B_4 , Nb_3B_4 , Ta_3B_4 , Cr_3B_4 , Mn_3B_4
5. Boruri cu atomii de bor în straturi bidimensionale		
MB_2	Hexagonală	YB_2 , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CuB_2 , MoB_2 , WB_2 , MnB_2 , TcB_2 , ReB_2 , RuB_2 , OsB_2 , UB_2
M_2B_5	Hexagonală	Mo_2B_5 , W_2B_5 , Ru_2B_5 , Os_2B_5

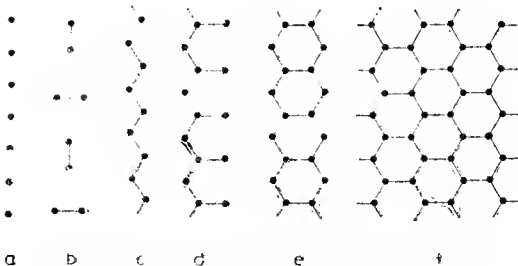


Fig. 14.1. Moduri de formare a borurilor interstițiale:

a — atomi izolați; b — perechi de atomi; c — lanțuri simple în zig-zag; d — lanțuri ramificate; e — lanțuri duble; f — straturi bidimensionale.

— Borurile de tip M_3B_4 , și mai bogate în bor, cristalizează, de asemenea, în rețele ortorombice, numai că ele conțin lanțuri duble constituite din atomi de bor legați în zigzag, de-a lungul axei c a celulelor ortorombice. În cadrul acestora, fiecare atom de bor se află în centrul prismelor trigonale, ale căror colțuri sînt ocupate de atomi metalici, și care au fețele rectangulare comune.

— Diborurile metalelor tranzitionale MB_2 din grupele IVB—VIB, din punct de vedere structural, conservă forma hexagonal-compactă a metalului original, atomii de bor mult mai mici, dar de două ori mai numeroși decît cei metalici, ocupînd golurile interstițiale. În acest fel, ei formează straturi hexagonale bidimensionale, dispuse alternativ cu cele hexagonale ale atomilor metalici de-a lungul axei c , alcătuiind, de fapt, o rețea complementară autonomă (fig. 14.2). În cadrul lor, fiecare atom de bor este înconjurat de 6 atomi metalici, aflați în colțurile unei prisme trigonale, și de 3 atomi de bor vecini.

Borurile intermetalice cu rețele tridimensionale rezultă în cazul cînd raportul atomilor de bor față de cei metalici este mult superior valorii 2. La concentrații mari, atomii de bor tind să se grupeze în octaedrii reguțați B_6 , sau în ansambluri icosaedrice B_{12} , generînd hexaboruri MB_6 respectiv dodecaboruri metalice MB_{12} . În ambele cazuri, aglomerațiile de atomi de bor se comportă ca atomi izolați de mare dimensiune. Rețele hexaborurilor MB_6 sînt cubice, centrate, formate din unități de M și B_6 așezate în poziții similare cu ale ionilor de Cs^+ și Cl^- , în rețeaua $CsCl$ (fig. 14.3). Astfel de rețele adoptă borurile unor elemente alcaline, alcalino-pămîntoase, lantanoide, de toriu, plutoniu etc. Dodecaborurile MB_{12} au structură cubică în care atomii de M și icosaedrii de B_{12} ocupă poziții analoge cu cele ale ionilor de Na^+ și Cl^- în rețeaua clorurii de sodiu (fig. 14.4). Dodecaborurile sînt specifice unor lantanoide (Tb — Lu), actinoide (U , Pu) și unor elemente din grupele IIIA, IIIB, la beriliu și zirconiu.

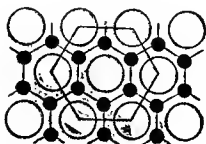


Fig. 14.2. Rețea hexagonal-complementară caracteristică diborurilor interstițiale.

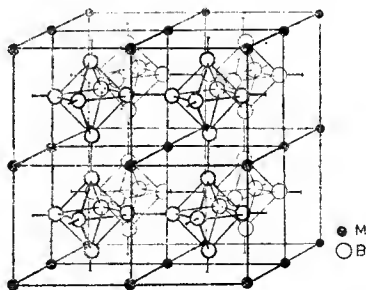


Fig. 14.3. Rețea cubică de tip $CsCl$, tipică hexaborurilor intermetalice (MB_6) conținînd octaedrii de bor.

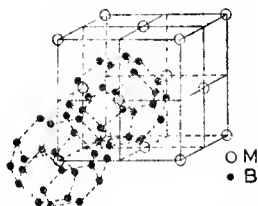


Fig. 14.4. Rețea cubică de tip NaCl, tipică dodecaborurilor intermetalice (MB_{12}) conținând icosaedre de B_{12} .

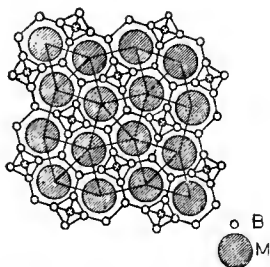
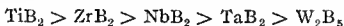


Fig. 14.5. Rețea de tranziție între diboruri și hexaboruri, caracteristică tetraborurilor metalice, conținând ansambluri de octaedre de bor.

Tetraborurile MB_4 sînt considerate ca avînd o rețea de tranziție între diboruri și hexaboruri și se întîlnesc la un număr restrîns de metale tranziționale, precum și la litiu și calciu (fig. 14.5).

14.2. Proprietăți

Substanțe cu aspect metalic, culoare cenușie, neagră, uneori alb-argintie strălucitoare, borurile metalice prezintă opacitate și luciu metalic. O proprietate caracteristică remarcabilă a lor este duritatea mare, care, în cazul borurilor metalelor tranziționale din grupele IVB—VIB poate atinge valoarea diamantului (TiB_2 , CrB , MoB , WB). Această proprietate le conferă și o rezistență apreciabilă la uzură, cînd intră în constituția unor componente din industria construcțiilor de mașini. O altă proprietate valoroasă a lor este temperatura înaltă de topire, care, în majoritatea cazurilor, depășește cu circa $1000^\circ C$ pe cea a metalelor originale. Mai ales mono- și diborurile metalelor tranziționale din grupele IVB—VIB se evidențiază ca excelente materiale refractare, cele mai înalte puncte de topire fiind înregistrate de HfB_2 ($3250^\circ C$) și TaB_2 ($3150^\circ C$). La temperaturi peste $650^\circ C$ borurile metalice încep să se oxideze, stabilitatea față de oxigen variînd în ordinea:



La $1100-1300^\circ C$ reacția este rapidă, iar în prezența carbonului formează sisteme ternare denumite *carbaboruri*, de tip M_2B_2C sau M_2BC . Bune conducătoare din punct de vedere termic și electric, ele prezintă conductivități de cîteva ori mai mari ca ale metalelor pure de la care provin. Cea mai bună conductivitate electrică o au diborurile de zirconiu, titan, niobiu și hafniu, comportare atestată de valorile rezistivității care variază în sens invers (tabelul 14.3).

Proprietățile unor boruri de metale tranzitionale d.

Borura	Căldura de formare kcal/mol	Structura (tipul)	Culoarea	Durețea		Rezistivitatea, $\mu\text{ohm cm}$		Densitatea	Temperatura de topire, $^{\circ}\text{C}$
				kg/mm ²	Mohs	Metalei lui pur	Carbunului pur		
TiB ₂	72	Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie	3470	9,2	43,1	9,2	4,50	2995
ZrB ₂	78	Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie	2200		42,4	7,3	5,08	2990
HfB ₂		Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie	2900	8	30,6	15,8	10,2	3250
VB ₂		Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie	2080	8	19,9	38,1	5,28	2452
NbB ₂	36	Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie	2600		14,5	12,2	6,4	3000
TaB ₂	52	Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie- strălucitoare	2200		13,1	21,2	11,70	3150
CrB		Ortorombică	Argintie	2140	8	12,9	64,3	6,17	2750
CrB ₂	30	Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie	2250		12,9	56,3	5,6	2200
Mo ₂ B	25,5	Tetragonală (CuAl ₂)	Cenușie	2500	8-9	5,3	50	9,31	2140
MoB	16,3	2-Tetragonală 3-Ortorombică	Cenușie	2500		5,3	50	10,1- 10,7	2180
MoB ₂	23	Hexagonală (AlB ₂)	Cenușie	1300		5,3	30,2	7,78	2100
W ₂ B	20-28	Tetragonală (CuAl ₂)	Cenușie			5,3		16,72	2770
WB	12-22	2-Tetragonală 3-Ortorombică	Cenușie- strălucitoare	3750	9	5,3		15	2880
W ₂ B ₅		Hexagonală	Cenușie	2700	—	5,3	22	13,1	2300

Borurile unor metale tranzitionale, la anumite temperaturi, manifestă și fenomenul de supraconductibilitate, cum este cazul borurii de crom la 1,4 K, diborura de niobiu la 6 K și diborura de molibden la 4,4 K.

Din punct de vedere magnetic, CrB, MnB, FeB și Fe₂B sînt feromagnetice, iar VB, Co₃B și NiB, paramagnetice.

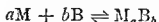
Față de agenții chimici, borurile metalice, în general, se remarcă prin rezistență mare. În special, borurile metalelor tranzitionale se dovedesc stabile în mediu de acid halogenat, fiind ușor atacate de topiturile alcaline sau de dioxidul de plumb. Cu excepția NbB₂ și TaB₂, majoritatea borurilor metalice se dizolvă în acid fluorhidric, acid azotic, sulfuric, oxalic sau percloric. Diborurile de niobiu și tantal rezistă la acizii azotic și clorhidric concentrați, chiar la fierbere, TaB₂ nefiind atacată nici de apa regală.

14.3. Întrebuințări

Avînd proprietăți fizico-chimice excepționale, borurile metalice, în special ale elementelor tranzitionale din grupele IVB—VIB, și-au găsit aplicații deosebit de valoroase în tehnica modernă. Astfel, unele mono- și diboruri (TiB , TiB_2 , ZrB , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , WB_2) se utilizează ca materiale refractare în tehnica aeronautică și spațială. Borurile cu duritate mare (ZrB_2 , WB , Mo_2B , TiB_2) se folosesc ca materiale abrazive sau în aliaje speciale în industria construcțiilor de mașini, pentru obținerea unor metale cu duritate mare și rezistență la uzură, iar cele anticorosive (VB_2 , NbB_2 , TaB_2) la confecționarea unor instalații în industria chimică cum sînt: recipienți, pompe, ajustaje pentru deversări și alte piese metalurgice. De asemenea, borurile metalice se utilizează în lucrul cu metale topite, fiind rezistente față de acestea, la reglarea fluxului de neutroni în reactoarele nucleare, precum și în electrotehnică, datorită rezistivității electrice ridicate. În particular, hexaborura de stronțiu se utilizează la confecționarea catozilor cu emisie termoionică.

14.4. Metode de preparare

— Sinteza directă din elemente, la temperaturi înalte de circa $2000^\circ C$, în cuptoare electrice, în vid sau în atmosferă de gaz inert cînd, conform reacției generale de mai jos, are loc difuzia atomilor de bor în metal:



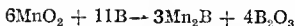
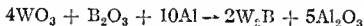
O variantă a metodei constă din sintetizarea amestecului de elemente în stare pulverulentă.

— Tratarea la cald a pulberilor metalice sau a oxizilor metalici în amestec cu oxid de bor și carbură de bor, la $2000^\circ C$, în atmosferă de hidrogen. De exemplu:

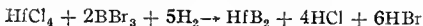


Metoda se folosește la obținerea borurilor de Ti, Zr, Mo, W, V și Ta.

— Reducerea metalotermică a oxizilor cu Al, Mg, Ca sau B. De exemplu:



— Disocierea halogenurilor metalice volatile pe filament de wolfram încălzit la $2300^\circ C$, în atmosferă de BBr_3 și hidrogen:



Pe această cale se obțin borurile de Ti, Zr, Hf, V, Ta.

— Electrolyza topiturilor conținînd amestecuri de oxid metalic greu fuzibil, borax și fluoruri alcaline și alcalino-pămîntase, în creuzete de grafit la $900-1100^\circ C$. Pe această cale se prepară borurile de titan, zirconiu, vanadiu, niobiu, tantal, molibden și wolfram.

15. | Carburi metalice

Avînd o electronegativitate pronunțată (2,5), carbonul se combină la temperaturi înalte cu majoritatea metalelor, spre a forma, în funcție de caracterul metalului, carburi saline, interstițiale sau intermediare între acestea, sau scrii continue de soluții solide, incluzînd faze cu structuri tipice de aliaje sau de combinații intermetalice. Spre deosebire de metalele de tip *s*, *d* și *f* care formează cel puțin un tip de carburi, metalele de tip *p* nu au această capacitate, cu excepția aluminiului și galiului (tabelul 15.1).

15.1. Carburi saline

Carburile saline, cu un grad mai mare sau mai mic de ionicitate, sînt caracteristice metalelor puternic electropozitive din grupele IA—IIIA, IB—IIIB precum și celor tranziționale 4*f* și 5*f*. La rîndul lor, acestea pot fi grupate în funcție de ionul de carbon în:

- carburi care conțin ionul C_2^{2-} sau acetiluri;
- carburi care conțin ionul C^{4-} ;
- carburi care conțin ionul C_3^{2-} ;
- carburi ale metalelor tranziționale 4*f* și 5*f*.

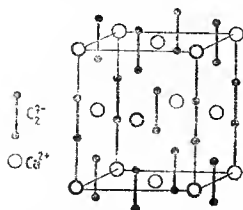
Structură. Metalele alcaline ușoare (Li și Na) precum și cele alcalino-pămîntoase propriu-zise (Ca, Sr, Ba) formează carburi ionice, ale căror rețele sînt constituite din ioni de M^{n+} și C_2^{2-} . Dintre ele, Li_2C_2 și Na_2C_2 cristalizează în rețele cubice de tip NaCl, iar CaC_2 , SrC_2 și BaC_2 în rețele tetragonale de tip CaC_2 (tabelul 15.2).

În cadrul acestor rețele, ionii C_2^{2-} ocupă centrul celulei și mijlocul laturilor, iar ionii de Ca^{2+} vîrfurile și mijlocul fețelor, asemănător cu așezarea ionilor de Na^+ și Cl^- în rețeaua de NaCl, numai că simetria este tetragonală, din cauza formeî alungite a ionilor de acetilură (fig. 15.1).

Beriliul și aluminiul formează carburi de tipul Be_2C cu rețea cubică (antifuorină) respectiv Al_4C_3 cu rețea romboedrică stratificată în care sînt prezenți ioni de C^{4-} , iar legăturile au un grad avansat de covalență.

Clasificarea principalelor carburi metalice după tip și structură.

Tipul	Structura (tipul)	Exemple de carburi
M_2C_2	Cubică	Li_2C_2, Na_2C_2
M_2C_3	Hexagonală	Mg_2C_3
MC_2	Tetragonală (CaC_2)	$MgC_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2, ZnC_2, CdC_2, HgC_2, LaC_2-LuC_2, ThC_2-PuC_2$
M_4C_3	Romboedrică stratificată	Al_4C_3
MC	Cubică ($NaCl$)	$TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, ThC-PuC$
	Hexagonală	MoC, WC, RuC, RhC
M_2C	Cubică (antifluorină)	Be_2C
	Hexagonală compactă	Fe_2C, Co_2C
	Hexagonală-anti CdI_2	$V_2C, Nb_2C, Ta_2C, Mo_2C, W_2C$
M_3C	Rombică (Fe_3C)	Mn_3C, Fe_3C, Co_3C
	Suorstructură hexagonală	Ni_3C
	Cubică	La_3C-Ho_3C, Th_3C-Pu_3C
M_7C_3	Romboedrică	$Cr_7C_3, Mn_7C_3, Fe_7C_3$
$M_{23}C_6$	Cubică	$Cr_{23}C_6, Mn_{23}C_6$

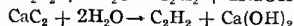
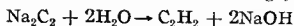
Fig. 15.1. Structura rețelei tetragonale a carburii de calciu (CaC_2) cu simetrie asemănătoare clorurii de sodiu.

Metalele tranzitionale f formează trei tipuri de carburi:

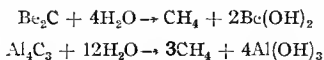
- M_3C , în care atomii de carbon ocupă la întâmplare 1—3 din golurile octaedrice în structura de tip $NaCl$ ($La-Ho$ și $Th-Am$);
- M_2C_3 , cu structuri de tip Pu_2C_3 , în care sînt prezente perechi de atomi de carbon (Ce, Pr, Th și $Th-Am$);
- MC_2 , cu structură de tip CaC_2 (La la Lu și Th la Pu).

877.

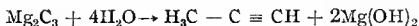
Proprietăți. Colorate de la alb-incolor la cenușiu, cu excepția celor de cupru (roșic-cafenic) și antr (galbenă), sînt dure, Be_2C putînd zgîria sticla și cuarțul și au puncte de topire înalte, care la CaC_2 ajunge la $2300^\circ C$. În funcție de tipul ionilor de carbon pe care îi conțin în rețea, carburile saline dau reacții diferite cu apa. Astfel, carburile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase reacționează cu degajare de acetilenă:



În schimb, carburile de beriliu și aluminiu, în reacție cu apa, degajă metan:

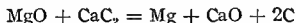


Carbura de magneziu, care conține ioni de C_3^{4-} , degajă propină:

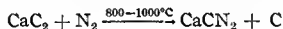


Numai acetilurile metalelor din grupele IB și IIB sînt stabile față de apă, fapt care le permite sinteza în soluții apoase, cu excepția celei de zinc. Uscate, ele se descompun la încălzire sau lovire, fapt pentru care nu se pot prepara pe cale uscată și la temperatură.

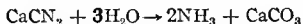
Carburile metalelor din grupele principale, la cald reacționează cu halogenii, hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful, fosforul și reduce oxizii, sulfurile și clorurile, la metalul respectiv. Dealtfel, cel mai important caracter al lor este cel reducător:



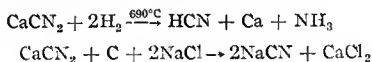
De mare importanță este reacția carburii de calciu cu azotul la 800—1000°C, care conduce la formarea cianamidelor de calciu:



Substanță cristalină, romboedrică, incoloră pînă la cenușiu, dură, cianamida de calciu hidrolizează cu apa, cu degajare de amoniac:



Pe această reacție se bazează utilizarea ei ca fertilizant în agricultură. Încălzită în atmosferă de hidrogen molecular, cianamida se transformă în acid cianhidric, iar prin topire cu cărbune și halogenuri alcaline, trece în cianuri corespunzătoare:



15.2. Carburile interstițiale

Metalele tranzitionale *d* din grupele IVB—VIB, cu excepția cromului, care are rază atomică mai mică de 0,13 nm formează carburile interstițiale, prin inserția atomilor de carbon în golurile octaedrice ale rețelelor metalice. Prezența carbonului stabilizează rețeaua, mărind duritatea și temperatura de topire a metalului. Carburile metalice de tip MC cristalizează în rețele cubice de tip NaCl, cu excepția MoC și WC care prezintă rețele hexagonale (fig. 15.2), iar carburile de tip M_2C cristalizează în rețele hexagonale stratificate de tipul CdI_2 .

Carburile interstițiale sînt substanțe, în general, nestoechiometrice, opace, cu aspect metalic și culori negre-cenușii, puncte de topire înalte ce

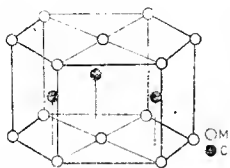


Fig. 15.2. Rețeaua hexagonală a carburilor metalice de tip MC, unde M = Mo, W.

pot ajunge la $\sim 3900^{\circ}\text{C}$ (NbC, TaC) și durități mari (TiC, ZrC, NbC, WC). Toate sînt bune conducătoare de electricitate, unele dintre ele prezentînd fenomenul de supraconductibilitate (WC la 2,5 K, Mo_2C la 2,7 K și MoC la 9,26 K). Cele mai multe se dovedesc extrem de rezistente la agenții chimici. Printre ele se remarcă MoC, Mo_2C și W_2C , care nu sînt atacate de acizi, iar WC rezistă chiar la amestecul de acid azotic și fluorhidric. Carburile de titan și zirconiu (TiC, ZrC), deși stabile la apă și acid clorhidric, sînt atacate de apa regală sau de hidroxizii al-

calini în stare topită. Deosebit de interesant este faptul, că și metalele alcaline grele (potasiu, rubidiu și cesiu), prin inserția între planele hexagonale ale grafitului, formează carburii interstițiale nestoichiometrice de tip MC_x pînă la MC_{60} . După descoperirea în anul 1985 a unei noi stări alotropice a carbonului (fulerena, C_{60}), constituită din 60 atomi de carbon uniți între ei în 12 pentagoane și 20 hexagoane ca într-un „balon de fotbal”, în anul 1991, prin combinarea carbonului 60 cu atomi de potasiu s-a obținut o nouă substanță (KC_{60}) cu proprietăți supraconductoare la 18 K (-255°C). Structural, în cadrul acesteia, atomii de potasiu sînt intercalați între „baloanele” de carbon 60. Ulterior s-au sintetizat și compuși carbonului 60 cu rubidiu și cesiu, care prezintă proprietăți supraconductoare între 28 K și 40 K.

15.3. Carburii intermediare între cele ionice și interstițiale

Metalele tranzitionale de la sfîrșitul seriei 3d (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), la temperaturi ridicate, dizolvă cantități apreciabile de carbon, formînd serii continue de soluții solide, incluzînd faze cu structuri cristaline tipice de aliaje sau de combinații intermetalice. Un bun exemplu îl constituie diagrama de faze a sistemului fier—carbon (v. fig. 4.7), în care sînt prezente următoarele faze:

- *ferită*: soluție solidă cu maximum 0,02% C în $\alpha\text{-Fe}$;
- *martensită*: soluție solidă suprasaturată de carbon în $\alpha\text{-Fe}$;
- *austenită*: soluție solidă cu maximum 2,06% C și $\gamma\text{-Fe}$;
- *cementită*: carbură Fe_3C cu 6,67% C;
- *perlită*: eutectie din ferită și cementită;
- *ledeburită*: eutectic format din austenită și cementită;
- *grafit* (100% C).

Carburile definite pe care le pot forma aceste elemente cu razele atomice mici ($r < 0,13$ nm) se caracterizează prin aceea că în urma inclu-

derii de atomi de carbon, rețelele metalelor de bază suferă deformări importante, rezultând următoarele tipuri fundamentale:

— M_3C , cu rețeaua ortorombică de tip cementită (Fe_3C), în care fiecare atom de carbon este înconjurat de șase atomi de fier (fig. 15.3). În astfel de rețele mai cristalizează Mn_3C și Co_3C . Numai Ni_3C , singura carbură a nichelului, face excepție cristalizând într-o suprastructură hexagonală;

— M_7C_3 , cu rețea romboedrică stratificată ($M = Cr, Mn, Fe$)

— $M_{23}C_6$, cu rețea antiprismatică-pătratică și coordinare opt ($M = Mn, Cr$);

— M_2C , cu rețea hexagonal-compactă ($M = Fe, Mn, Co$).

Carburile intermediare au aspect metalic, fiind colorate de la cenușiu-argintiu la cenușiu, cu excepția $Cr_{23}C_6$ — roșie, sînt casante, dure și cu puncte de topire înalte ($Mn_3C \sim 1890^\circ C$; $Fe_3C \sim 1837^\circ C$). Carburile de fier sînt feromagnetice. În general, ele măresc duritatea și rezistența metalelor, însă le micșorează plasticitatea la rece. Nichelul cu 1% C devine atât de casant încît poate fi pulverizat. La temperaturi înalte se descompun în elemente. În partiuclar, Mn_3C încălzită în oxigen se aprinde. Insolubile în apă, carburile intermediare reacționează la cald cu acizii și halogenii, Mn_3C fiind descompusă de vaporii de apă, conform reacției:



Din punct de vedere chimic au caracter reducător. Astfel, carburile de crom reduc oxizii de aluminiu, magneziu și zirconiu.

15.4. Întrebuințări

Dintre carburile saline cea mai importantă este carbura de calciu (carbhidul), care se întrebuințează la prepararea acetilenei, necesară sudurii sau în sinteza chimică, la obținerea cianamidelor de calciu, important fertilizant în agricultură și materie primă la sinteza cianurilor alcaline. Totodată carbura de calciu se utilizează în metalurgie ca reducător sau deoxidant al fierului, oțelului etc. Carburile interstițiale, fiind foarte dure, se întrebuințează ca materiale abrazive la tăierea diamantului (ZrC), înlocuitori ai diamantului și la obținerea unor aliaje supradure și foarte rezistente la uzură (TiC , ZrC , NbC , WC , W_2C), cum sînt oțelurile speciale *widia* (WC). Soluțiile solide de $TiC-WC$ stau la baza aliajelor supradure pentru metaloceramică cu rezistența mare la tăierea oțelurilor, filiere pentru trefilare, la perforare în industria minieră și petrolieră etc.

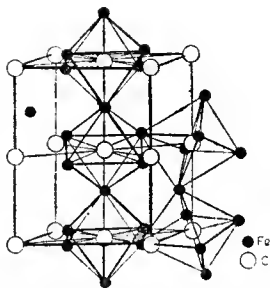
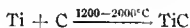


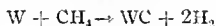
Fig. 15.3. Rețeaua ortorombică de tip M_3C , unde $M = Fe, Mn, Co$.

15.5. Metode de preparare

Sinteza directă din componente în topitură, la temperaturi de 1500—4000°C și atmosferă de argon, se utilizează la obținerea carburilor de metale tranziționale. De exemplu:



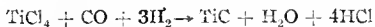
O variantă a acestei metode constă din sinterizarea pulberilor metalice în amestec cu cărbune, la temperaturi sub cele de topire a componentelor (1200—2200°C). Pe această cale se prepară monocarburile de tantal, molibden și wolfram. Unele carburi de metale tranziționale se obțin prin încălzirea pulberilor metalice în atmosferă de metan, la 2200°C:



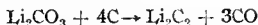
Reducerea oxizilor metalici cu cărbune, la temperaturile înalte ale cuptoarelor electrice (1700—2200°C), se utilizează pentru obținerea carburilor de metale tranziționale din grupele IVB—VIB. De exemplu:



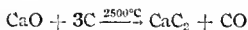
Disocierea termică a halogenurilor de metale tranziționale în atmosferă de monoxid de carbon și hidrogen:



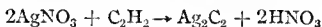
Reducerea carbonaților alcalini cu carbon la temperaturi înalte se utilizează la obținerea acetilurilor alcaline:



Tratarea oxizilor, hidroxizilor sau azoturilor cu carbon, la temperaturi înalte, se utilizează la obținerea carburilor de metale alcalino-pământoase. De exemplu:



Barbotarea acetilenei în soluții amoniacale ce conțin ioni metalici se utilizează la sinteza acetilurilor metalelor din grupele IB—IIB, cu excepția zincului care necesită mediu neapós. De exemplu:



16. Siliciuri metalice

La temperaturi înalte siliciul reacționează cu majoritatea metalelor asemănător carbonului, în sensul că se dizolvă în ele, cu unele excepții, formînd cu fiecare în parte mai multe tipuri de siliciuri (tabelul 16.1). Dintre metalele din blocul s, numai litiul și alcalino-pămîntoasele generează siliciuri, combinații intermetalice stoechiometrice (Mg_2Si , Ca_2Si , Ba_2Si) sau nestoechiometrice (Li_9Si_2 , $CaSi_2$, $SrSi_2$, $BaSi_2$). Pînă în prezent nu se cunosc nici siliciuri ale metalelor de tip β sau a celor din grupele IB și IIB, cu excepția celor de cupru.

Caracteristica acestei clase de combinații, în special cu metalele tranzitionale, este faptul că atomul de siliciu, avînd un volum relativ mare, nu poate realiza veritabili compuși interstițiali, așa cum se întîmplă cu altele nemetale (B, C, N etc.). În schimb, ele formează cu ușurință compuși de substituție prin înlocuirea atomilor metalici cu atomi izolați de siliciu, păstrînd rețeaua metalului original sau așezînd atomii de siliciu împreună cu cei de metal în straturi compacte, rezultînd rețele complexe cu impachetare dublă.

16.1. Structură

Structural, siliciurile metalice se clasifică în două grupe: siliciuri cu structură metalică și siliciuri cu structură complexă.

Siliciuri metalice se obțin în cazurile cînd raportul dintre razele atomilor de siliciu și a celor metalici $r_{Si}/r_M \geq 0,84-0,85$. Ele păstrează nedeformată rețeaua cubică sau hexagonală a metalului original, în cadrul căreia o parte din atomii metalici au fost substituiți cu atomi izolați de siliciu. Printre siliciurile metalice se numără cele de tip:

- M_3Si , cu rețele cubice de tip β -wolfram și hexagonale de tip Ti_3P ;
- MSi , cu rețele de tip $FeSi$ și de tip β -mangan.

În rețeaua cubică de tip β -wolfram cu aspect de aliaj, atomii de siliciu ocupă colțurile și centrul cubului, iar șase atomi de metal se găsesc

Silleturtle elementelor.

[illegible]

pe fețele cubului, formînd un aranjament icosaedric distorsionat în jurul atomilor de siliciu. Astfel de rețele sînt proprii V_3Si , Cr_3Si , Mo_3Si , W_3Si . Rețeaua hexagonală de tip Ti_3P în care cristalizează Ti_3Si , Zr_3Si și Hf_3Si , atomul de siliciu este coordinat de 9 atomi metalici situați în colțurile unui tetrakisdecaedru, respectiv șase din atomii metalici se află în colțurile unei prisme trigonale, iar ceilalți trei, pe cele trei fețe rectangulare.

În rețeaua cubică de tip FeSi, atomii de siliciu se găsesc izolați în rețeaua metalului, prezentând numere de coordinație neobișnuită (7:7)

și legături M—Si. Dintre compuși care folosesc astfel de rețele menționăm CrSi, MnSi, TcSi, ReSi, FeSi, RuSi, OsSi. Atomi izolați se siliciu întâlnim și în rețeaua cubică a Cu_5Si , de tip β -mangan.

Siliciuri cu structură complexă rezultă, mai ales, în cazul metalelor tranziționale pentru care raportul razelor atomice $r_{\text{Si}}/r_{\text{M}} = 0,62-0,84$. Caracteristic este faptul că în aceste cazuri au loc schimbări ale rețelei metalice de bază, care se transformă în rețea complexă, rețea în care pot să apară și legături covalente între atomii de siliciu. În cadrul lor, atomii de siliciu formează perechi izolate, lanțuri simple sau în zigzag, ori rețele cu straturi compacte de atomi de siliciu și metal, cu împachetare dublă (tabelul 16.2).

Siliciurile de tip M_5Si_3 prezintă rețele tetragonale (tip W_5Si_3 , Cr_5Si_3 sau Cu_5Si_3) sau hexagonale (tip Mn_5Si_3), conținând lanțuri de atomi de siliciu. De exemplu, în rețeaua de tip W_5Si_3 , în care cristalizează siliciurile de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, molibden, wolfram, tehneci și reniu, un atom de siliciu se află coordonat de opt atomi metalici care alcătuiesc o antiprismă pătratică. Cealalți atomi de siliciu se află într-un strat de atomi metalici, formând o rețea de triunghiuri, pătrate și hexagoane, astfel că în straturi, siliciul este coordonat de opt atomi metalici și de alți doi atomi de siliciu.

Siliciurile de tip MSi sînt constituite din rețele ortorombice (tip FeB) în cazul metalelor din grupa IVB, ortorombice (tip MnP) în cazul metalelor platinice sau cubice (tip FeSi), corespunzător elementelor 3d din grupele VI B—VIII B. Ele conțin lanțuri de atomi—Si—Si— în zigzag.

Siliciurile de tip M_2Si posedă rețele tetragonale sau rombice de diferite tipuri: cubică (antifluorină) sau hexagonală (tip Fe_2P) și conțin lanțuri simple de atomi de siliciu. Dintre ele, rețeaua Zr_2Si tetragonală (tip anti- CuAl_2) este în așa fel alcătuită încît atomii de siliciu se află în centrul unor prisme pătratice, fiind coordinați de opt atomi metalici. Totodată, atomii de siliciu alcătuiesc un lanț pe direcția axei c.

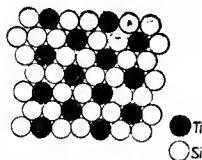


Fig. 16.1. Structura disiliciurii de titan.

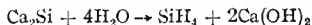
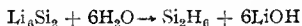
Disiliciurile metalice, MSi_2 , sînt constituite din rețele cu straturi compacte de atomi de siliciu și metal cu împachetare dublă (fig. 16.1), ortorombice (tip TiSi_2), tetragonale (tip MoSi_2 sau ThSi_2) ori hexagonale (tip CrSi_2 sau AlB_2). Siliciurile cu rețea tetragonală de tip β - FeSi_2 conțin perechi de atomi de siliciu izolați întocmai ca cele tetragonale de tip U_3Si_2 .

Clasificarea principalelor siliciuri metalice după tip și structură.

Tipul siliciurii	Structura (tipul)	Modul de fixare al atomilor de Si în rețea	Exemple de siliciuri
M_3Si	Hexagonală (Ti_3P)	Atomi izolați de Si	Ti_3Si, Zr_3Si, Hf_3Si
	Cubică (β -W)		$V_3Si, Cr_3Si, Mo_3Si, W_3Si$
	Cubică (anti- BiF_3)		Mn_3Si
	Rombică (Fe_3C)		Pd_3Si
	Tetragonală (U_3Si)		Pt_3Si, U_3Si
	Cubică (Fe_3Al)		Fe_3Si
	Monoclină		Pt_3Si, Ir_3Si
M_5Si	Cubică (β -mangan)gan)		Cu_5Si
M_3Si_2	Tetragonală	Perechi de atomi Si_2 izolate	$Zr_3Si_2, Hf_3Si_2, U_3Si_2$
	Rombică		Ni_3Si_2
M_2Si	Tetragonală (anti- $CuAl_2$)	Lanțuri de atomi de siliciu	Zr_2Si
	Tetragonală ($CuAl_2$)		Ta_2Si
	Rombică (Ni_2In)		Co_2Si, Ni_2Si
	Rombică (anti- $PbCl_2$)		Ru_2Si, Rh_2Si, Ir_2Si
	Rombică ($PbCl_2$)		Co_2Si
	Cubică (anti-fluorină)		Mg_2Si, Ca_2Si, Co_2Si
	Hexagonală (Fe_2P)		Pd_2Si, Pt_2Si
M_5Si_3	Tetragonală (W_5Si_3)	Lanțuri de atomi de siliciu	$Ti_5Si_3, Zr_5Si_3, Hf_5Si_3, V_5Si_3, Mo_5Si_3, W_5Si_3, Re_5Si_3, Os_5Si_3$
	Tetragonală (Cr_5Si_3)		$\alpha-Nb_5Si_3, \alpha-Ta_5Si_3$
	Tetragonală (Cr_5Si_3)		$\beta-Nb_5Si_3, \beta-Ta_5Si_3, Cu_5Si_3$
	Hexagonală (Mn_5Si_3)		Mn_5Si_3, Fe_5Si_3
MSi	Ortorombică (FeB)	Lanțuri de atomi de siliciu în zig-zag	$TiSi, ZrSi, HfSi$
	Cubică ($FeSi$)		$CrSi, MnSi, FeSi, ReSi, FeSi, CoSi, RuSi, OsSi$
	Ortorombică (MnP)		$RhSi, PdSi, IrSi, PtSi$
	Rombică		$NiSi$
MSi_2	Ortorombică ($TiSi_2$)	Straturi compacte de siliciu și metal cu împănare dublă	$TiSi_2, ZrSi_2, HfSi_2$
	Tetragonală ($MoSi_2$)		$VSi_2, MoSi_2, WSi_2, ReSi_2$
	Hexagonală ($CrSi_2$)		$NbSi_2, TaSi_2, CrSi_2$
	Tetragonală ($ThSi_2$)		$LaSi_2, CeSi_2, PrSi_2, NdSi_2, SmSi_2, ThSi_2, \alpha-USi_2, NpSi_2, PuSi_2$
	Cubică ($CaFe$)		$FeSi_2, CeSi_2, NiSi_2$
	Hexagonală (AlB_2)		$\beta-USi_2, \beta-PuSi_2$
	Rombică		$CaSi_2, LaSi_2, CeSi_2, PrSi_2$
	Tetragonală ($\beta-FeSi_2$)	Perechi de atomi de Si_2 izolate	$\beta-FeSi_2, OsSi_2$

16.2. Proprietăți

Siliciurile metalelor puternic electropozitive sînt substanțe cristaline de culoare alb-cenușie, cu strălucire metalică sau albastră-violet în cazul Li_6Si_2 , au densități mici (1,12—3,12), durități scăzute (3,5) și temperaturi de topire cuprinse între 900—1245°C. Spre deosebire de siliciura de litiu, care, se descompune violent cu apa chiar la rece, celelalte reacționează cu apa numai la cald:



De asemenea, se descompun și sub acțiunea acizilor minerali diluați. La cald, sînt redcători energiei, putînd deplasa metalele din oxizi ca: TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MgO etc. Siliciurile metalelor tranziționale sînt combinații intermetalice cu caracter de aliaje. Se prezintă sub forma unor substanțe cu aspect metalic, opace și colorate cenușiu ca oțelul pînă la negre strălucitoare. Majoritatea sînt dure și foarte dure, greu fuzibile, cu temperaturi de topire ridicate (1300—2600°C) și conductibilitate electrică slabă. Sub acest aspect se remarcă TaSi_2 , NbSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , WSi_2 . Unele dintre ele au proprietăți supraconductoare: WSi_2 și CoSi_2 la 1,2 K, V_3Si la 17,5 K, Fe_3Si și Ni_3Si_2 au proprietăți magnetice deosebit de valoroase.

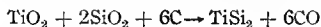
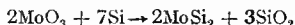
Disiliciurile metalelor tranziționale din grupele IVB—VIB sînt stabile pînă la temperaturi înalte. Deosebit de stabilă se dovedește TiSi_2 , care se oxidează greu chiar în curent de oxigen, spre deosebire de ZrSi_2 care la încălzire arde violent, mai energic în oxigen, trecînd în ZrO_2 și SiO_2 . Deosebit de stabile la încălzire sînt și NbSi_2 (1000°C) și MoSi_2 (1500°C). Din punct de vedere chimic nu reacționează cu apa și sînt foarte stabile față de diferiți agenți. Astfel, siliciurile metalelor din grupele IVB—VB nu sînt atacate de acizi minerali și de amestecuri de acizi, cu excepția acidului fluorhidric. Disiliciura de crom are o stabilitate chimică excepțională și mare rezistență la acizi și oxidare. În schimb, disiliciurile de molibden și wolfram se dizolvă în amestecuri de $\text{HF} + \text{HNO}_3$, Co_2Si , V_2Si , Mn_3Si , MnSi și MnSi_2 reacționează cu apa regală. Toate siliciurile, chiar și cele mai rezistente, sînt atacate de topituri ale hidroxizilor alealini.

Siliciurile elementelor platinice au o stabilitate chimică excepțională și rezistență la acizi și oxidare, chiar la temperaturi înalte. Caracterul fundamental al lor rămîne cel reducător.

16.3. Metode de preparare

Sinteza din elemente se utilizează încălzînd pulbere metalică cu siliciu în cuptoare speciale, la temperaturi cuprinse între 1000—2000°C, în atmosferă inertă. O variantă a metodei constă din sinterizarea componentelor în pulbere, la temperaturi ceva mai scăzute, în atmosferă de argon sau în vid. Pe această cale se prepară siliciurile de vanadiu, niobiu, tantal, crom și molibden.

Reducerea oxizilor metalici cu siliciuri, carbură de siliciu sau cărbune în prezență de dioxid de siliciu, la temperaturi înalte:

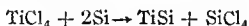


În particular, siliciurile se pot obține prin reducere aluminotermică a unui amestec de siliciu cu oxid metalic.

Descompunerea termică a compuşilor volatili constă din reducerea halogenurilor de siliciu cu metale, în atmosferă de hidrogen, la temperaturi ridicate:



O variantă a metodei reduce clorurile metalice cu siliciu elementar:



Electroliza în topitură a unui amestec de fluorosilicați alcalini cu oxizi metalici. Pe această cale se obțin siliciurile de titan, zirconiu sau crom.

16.4. Întrebuintări

Siliciurile metalice, în special cele de calciu, fiind reducători energici se folosesc în metalurgie, la reducerea unor oxizi metalici cum sînt TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MgO etc., precum și ca agenți dezoxidanți în metalurgia fierului, a fontelor și metalelor uferoase.

Siliciurile greu fuzibile (TaSi_2 , NbSi_2 , MoSi_2 , WSi_2 , VSi_2) au mare importanță la construirea proiectilelor telegidate, elemente de încălzire electrică, la electrozii de aprindere etc. Siliciurile rezistente la agenți chimici (MoSi_2 , CrSi_2 , FeSi_2) se utilizează în industria chimică, la confecționarea unor materiale anticorozive. În particular, siliciurile fierului (ferosiliciu) se folosesc și la confecționarea tolelor pentru transformatori în electrotehnică.

17. Azoturi metalice

Azotul se combină la cald cu numeroase metale, printre care se află: litiul, alcalino-pământoasele, metalele tranziționale din grupele IIIB—VB, lantanoidale și actinoidale, spre a forma azoturi (nitruri) metalice (tabelul 17.1) care, după natura legăturilor și modul de fixare al atomilor de azot în rețele cristaline, pot fi clasificate în: azoturi ionice, covalente și interstițiale. Restul metalelor, cum sînt cele alcaline (excepția litiului), metalele de tip *p*, cuprul, aurul, mercurul, molibdenul, wolframul și metalele din triada fierului, nu se combină cu azotul decît pe căi indirecte.

Elementele platinice au cea mai scăzută capacitate de a forma azoturi (PdN_2). Metalele tranziționale din grupele IVB—VIIB și fierul, indiferent pe ce cale reacționează cu azotul, se remarcă prin tendința de a forma aliaje de tip soluții solide cu conținut variabil de atomi de azot și compuși intermetalici interstițiali nestoechiometrici. Solubilitatea azotului în metale, prin difuziune și fixare interstițială, crește cu temperatura, iar în cazul metalelor polimorfe cu modificarea cristalină. Așa de exemplu, azotul la temperaturi ridicate difuzează mai repede în α -Fe decît în γ -Fe, iar în nichel topit nu este solubil nici la 1600°C.

17.1. Structură

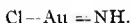
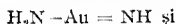
Azoturile ionice sînt proprii metalelor de tip *s* și ele posedă rețele formate din ioni de M^{n+} și N^{3-} . Dintre metalele alcaline, numai litiul formează o azotură pură, Li_3N , cristalizată în rețea hexagonală (fig. 17.1). Azoturile de calciu, stronțiu și bariu de tip M_3N_2 cristalizează în rețele cubice sau hexagonale, pe cînd azotura de magneziu, Mg_3N_2 , prezintă o singură formă cristalină, cubică centrată intern (tabelul 17.2).

Azoturile covalente cuprind derivații de beriliu Be_3N_2 , pe cei corespunzători metalelor de tip *p*, și din grupele IB—IIIB. Dintre ele, azoturile de beriliu, zinc și cadmiu prezintă rețele cubice de tip anti- Mn_2O_3 , azotura

Clasificarea azoturilor metalice după tip și structură.

Tipul	Structura	Exemple de azoturi
M_3N	Hexagonală	Li_3N
	Cubică (c.f.c.)	Cu_3N, Ag_3N, Re_3N
	Hexagonal compactă	Fe_3N, Co_3N
M_2N	Hexagonală	V_2N, Ta_2N, Mn_2N
	Cubică (c.f.c.)	Mo_2N, W_2N
	Ortorombică	Fe_2N
MN	Hexagonală (würtzită)	AlN, GaN, InN
	Cubică (NaCl)	$LnN, ThN, UN, NpN, PuN, AmN, TiN, ZrN, HfN, VN, TaN, CrN$
	Hexagonală	NbN, TaN, MoN
M_3N_2	Cubică (anti- Mn_2O_3)	$Be_3N_2, Zn_3N_2, Cd_3N_2$
	Cubică	Mg_3N_2, Ca_3N_2
	Hexagonală	Co_3N_2
	Tetragonală	Mn_3N_2
M_3N_4	Hexagonală	Th_3N_4
M_4N_3	Tetragonală	Nb_4N_3
MN_2	Cubică (c.f.c.)	WN_2
M_4N	Cubică (c.f.c.)	Mn_4N, Fe_4N

de argint, rețea cubică cu fețe centrate, iar cele din grupa aluminiului, rețele hexagonale de tip würtzită. Un caz particular îl constituie aurul, care deși nu formează azoturi propriu-zise, pe cale indirectă generează *fulminați de aur*, explozivi, de tipul:

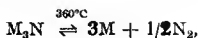


Azoturile interstițiale, re stoichiometrice, rezultă prin inserția atomilor de azot în golurile octaedrice din rețelele cubice sau hexagonale ale metalelor tranziționale *d* și *f*, în cazurile când raportul $r_N/r_M = 0,41 - 0,59$. Dintre fazele cristaline conținând compuși intermetalici ale sistemelor $M-N$, cele mai reprezentative sînt de tip MN și M_2N . Ele cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate cum sînt: TiN , ZrN , HfN , VN , TaN , CrN , Mo_2N , W_2N ale unor actinoide (ThN , UN , NpN , PuN , AmN), ori în rețele hexagonale (NbN , TaN , MoN , V_2N , Ta_2N , Mn_2N). Un număr restrîns de azoturi interstițiale de alte tipuri (MN_2 , M_4N), ca de exemplu: WN_2 , Mn_4N , Fe_4N cristalizează, de asemenea, în rețele cubice, $Ta_{27}N$ în suprastructură cubică, iar cele de Fe_3N și Co_3N în rețele hexagonale.

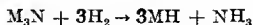
Azoturile intermediare între cele ionice și interstițiale ale metalelor din grupa IIIB și ale lantanoidelor de tip MN cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate.

17.2. Proprietăți

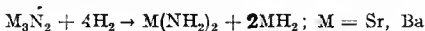
Azoturile ionice ale metalelor din blocul *s* sînt substanțe cristaline, variat colorate, dure în comparație cu metalele de la care provin, dintre ele azotura de bariu fiind foarte dură, iar cea de litiu casantă. Sub acțiunea radiațiilor UV azotura de magneziu prezintă o fluorescență puternică. Toate azoturile ionice au temperaturi de topire mult mai înalte decît ale metalelor originale, în cazul litiului aceasta crescînd de circa patru ori. Dintre ele, cea mai redusă stabilitate o au azoturile alcaline, stabilitate care scade de la azotura de sodiu la cea de cesiu. Prin încălzire ele disociază în elemente:



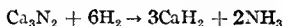
iar în atmosferă de hidrogen se transformă în hidruri, eliberînd amoniac:



Spre deosebire de acestea, azoturile de stronțiu și de bariu, încălzite în atmosferă de hidrogen, se transformă în hidrură și amidură:



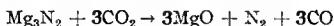
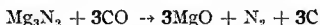
pe cînd azotura de calciu formează hidrură și amoniac, întoemai ea cele alcaline:



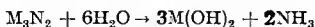
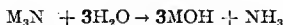
Tot la temperaturi ridicate, azotura de calciu reacționează cu carbonul transformîndu-se în carbură și cianamidă:



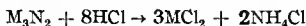
iar azotura de magneziu reacționează cu monoxidul și dioxidul de carbon transformîndu-se în oxid de magneziu și degajînd azot:



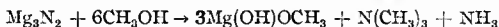
Comportîndu-se ca produși de substituție ai amoniacului, hidrolizează ușor cu apa, formînd amoniac și hidroxid metalic:



De asemenea, sînt descompuse de acizii minerali:

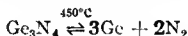


Spre deosebire de azoturile alcaline care sînt descompuse de alcoolul etilic, azotura de magneziu reacționează numai cu alcoolul metilic:



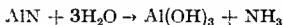
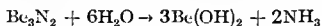
În această categorie intră și azotura unui metal p și anume azotura de taliu (I), Tl_3N , substanță solidă neagră, foarte instabilă, care explodează priu lovire sau în contact cu apa ori cu acizii diluați.

Azoturile covalente se prezintă sub formă de pulberi cristaline de culoare albă sau cenușie-neagră. Punctele de topire sînt mult mai înalte decît ale metalelor de origine. Azoturile de beriliu, aluminiu, galiu și germaniu sînt foarte stabile termic, pîtînd sublima la temperaturi ridicate. Încălzită la $450^\circ C$, tetraazotura de trigermaniu se descompune în elemente:

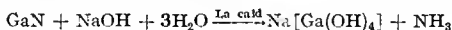


De asemenea, și azotura de cupru (Cu_3N), stabilă în aer la temperatura camerei, se descompune la $300^\circ C$ cu lumină, în azot și cupru. După unele proprietăți fizice se comportă ca un semiconductor. Și azoturile de zinc și cadmiu sînt stabile la cald în absența aerului și a umidității. În schimb,

uncle azoturi covalente sînt foarte nestabile și prin încălzire explodează violent. Printre acestea se află azotura de bismut (BiN), azotura de argint (Ag_3N) care explodează prin iradiere sau frecare, chiar sub apă, fiind mai explozivă decît azida de argint și azotura de mercur (Hg_3N_2), extrem de explozivă în stare uscată. Azoturile metalelor de tip ϕ , la cald, reacționează cu hidrogenul, oxigenul, clorul și carbonul. Spre deosebire de azoturile de beriliu și aluminiu care hidrolizează cu apa la fierbere, azotura de galii nu reacționează cu apa rece sau caldă:



De asemenea, aceste azoturi sînt descompuse de hidroxizii alcalini și de acizii minerali diluați, pe cînd cea de galii rămîne stabilă, putînd reacționa numai cu hidroxizii alcalini la cald:



În schimb, apa descompune azotura de cupru (Cu_3N), cu mare degajare de căldură, precum și pe cea de zinc (Zn_3N_2), deosebit de energie, în ambele cazuri cu formare de hidroxid metalic și degajare de amoniac.

Azoturile interstițiale au aspect metalic, fiind, în general, închise la culoare, opace și cu luciu metalic. Temperaturile de topire sînt mult mai înalte decît ale metalelor de origine, cele mai înalte temperaturi fiind atinse de cele de tip MN, ale metalelor din grupele IIB și VB. Azoturile metalelor tranziționale sînt dure, în special azoturile de tip MN ale metalelor din grupele IVB și VB, a căror durități ating valori între 8—10 în scara Mohs. Azoturile de lantan (LaN), mangan (Mn_4N) sînt casante, iar azotura de zirconiu (ZrN) este fragilă. Dealtfel toate metalele în care au difuzat chiar urme de atomi de azot își modifică în primul rînd proprietățile mecanice, devenind dure, mai puțin plastice și uneori casante. Azotura de cobalt (CoN) este piroforă. Toate azoturile metalelor tranziționale au conductivități ridicate, apropiate de ale metalelor pure. În perioade rezistivitatea azoturilor crește cu numărul atomic. Unele prezintă supraconductivități: NbN la 15 K, VN la 8,2 K, TiN la 4,8 K, iar Re_3N la 4—5 K. Din punct de vedere magnetic, TiN și NbN sînt paramagnetice, CrN antiferomagnetică, Fe_3N și Fe_4N sînt feromagnetice, iar Mn_4N ferimagnetică.

Foarte stabile din punct de vedere termic, sînt și extrem de inerte față de agenții chimici, aceste proprietăți descrescînd în perioade cu creșterea numărului atomic. Dintre ele, cea mai rezistentă față de acizi la rece este azotura de titan (TiN), care se dizolvă numai în apă regală. La cald însă, este ușor atacată de acizi și hidroxizi alcalini. De exemplu:



În schimb, azotura de vanadiu (VN), stabilă numai față de acizii clorhidric și sulfuric diluați, reacționează cu acizii azotic și sulfuric concentrați la fierbere și se descompun prin topire cu hidroxizii alcalini cu degajare de amoniac. Azoturile de crom (CrN , Cr_2N) se dizolvă chiar și în acidul clorhidric concentrat. La fel de vulnerabile la acțiunea acizilor

la rece se dovedesc și azoturile metalelor din triada fierului, azotura de nichel (Ni_3N) putînd fi descompusă chiar și de apă cu degajare de amoniac.

Aceeași variație a rezistenței față de agenții chimici se observă și în grupe. De exemplu, în grupa IVB, dacă TiN este atacată numai de apa regală, ZrN reacționează chiar cu acidul sulfuric concentrat sau cu acidul fluorhidric, rezistînd doar la acizii minerali diluați. Azoturile metalelor din grupa IIIB și de lantanoide de tip MN, care au o poziție intermediară între cele ionice și interstițiale, hidrolizează în prezența apei cu formare de amoniac, fiind, de asemenea, descompuse de acizii minerali.

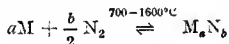
17.3. Întrebuințări

Unele azoturi ale metalelor din blocul s se utilizează la obținerea metalelor respective de înaltă puritate prin descompunerea termică. Cea mai mare aplicabilitate dintre azoturile ionice o are azotura de calciu, care este utilizată ca fertilizant în agricultură, deoarece în procesul de hidroliză cu apa degajă amoniac. Totodată ea se mai folosește și în calitate de fungicid. Azoturile metalelor tranziționale, care se remarcă prin durități apropiate de a diamantului (8—10) precum și prin puncte de topire înalte (2300—3440°C), își găsesc aplicabilitate la obținerea unor metale cu duritatea excepțională și rezistență mare la uzură, ca materiale abrazive și refractare. Printre acestea se află monoazoturile de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, niobiu și tantal. În particular, diferitele faze care se obțin în sistemul $\text{Fe}-\text{N}$ joacă un rol important în siderurgie la nitrurarea oțelului, care devine foarte dur. O serie de azoturi cum sînt NbN , VN , TiN , ReN și altele se utilizează în calitate de supraconductori.

17.4. Metode de obținere

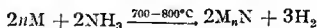
Nitrurarea metalelor se poate face pe trei căi: încălzirea metalelor fin divizate în azot, amoniac sau amestec de azot cu hidrogen.

— Nitrurarea cu azot se aplică în vederea obținerii de azoturi de mare puritate, la metalele care se combină direct cu azotul, la temperaturi controlate:



Litiul absoarbe azot chiar la temperatura camerei, trecînd în Li_3N . Restul metalelor cum sînt cele alcalino-pămîntoase, ale elementelor din grupa IIIB și lantanoide, reacționează la temperaturi cuprinse între 700—950°C, iar metalele tranziționale din grupele IVB și VB, cromul și uraniul formează azoturi la temperaturi între 1200—1600°C.

— Nitrurarea cu amoniac gazos se realizează la temperaturi de 700–800°C, în cazul pulberilor de metale care nu reacționează direct cu azotul, cum sînt cele din grupa cromului și din triada fierului:

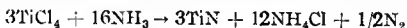


— În cazul metalelor care pot genera mai multe tipuri de azoturi, pentru obținerea unui anumit tip se utilizează un amestec de amoniac cu hidrogen într-un raport bine determinat, la anumite presiuni și temperaturi.

Nitrurarea compuşilor metalici. Azoturile de magneziu, titan, zirconiu, hafniu, vanadiu și crom se obțin prin nitrurarea oxizilor cu azot la temperaturi de circa 1250°C, în prezență de carbon, aluminiu sau magneziu. De exemplu:



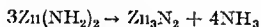
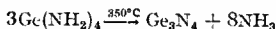
Alteori se pot nitrura, în atmosferă de azot, analgamele de calciu, bariu sau hidrurile de titan, vanadiu sau lantanoide cu azot sau amoniac, la circa 1000°C. Halogenurile de galie, indiu, titan, toriu, și altele se nitrurează cu amoniac gazos, între 1200–1400°C. De exemplu:



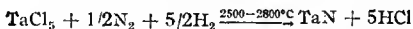
Descompunerea termică a unor halogenuri complexe de amoniu sau a amidurilor metalice:

— Descompunerea fluorometalaților de amoniu de tipul $(NH_4)_n[MF_m]$, unde $M = Al, Cr, Fe, Nb, Ta, U$, se realizează între 300–800°C, în atmosferă de amoniac.

— Descompunerea amidurilor metalice de tipul $M(NH_2)_n$ se face în vederea obținerii unor azoturi de beriliu, germaniu, ziuc, cadmiu, cobalt și nichel. De exemplu:



Descompunerea termică a halogenurilor după procedeul van Arkel, pe filament de wolfram, în atmosferă de azot și hidrogen:



Pe această cale se obțin azoturile de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu și tantal.

18. Fosfuri metalice

Fosforul este unul din elementele care se combină la cald, practic, cu toate metalele, chiar și cu cele din familia platinei, spre a forma fosfuri metalice, analoage întrucîtva azoturilor. Numai cu bismutul și mercurul uu se combină decît pe căi indirecte, mai ales prin reacție cu fosfină (tabelul 18.1).

18.1. Structură

Fosfurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase formează compuși ionici de tipul M_3P respectiv M_3P_2 , în a căror rețele sînt prezenți ioni de M^{+} și P^{3-} . Dintre aceștia, compușii cu beriliu și magneziu prezintă rețele cubice de tip anti- Sc_2O_3 . Majoritatea metalelor de tip p formează fosfuri cu legături predominant covalente, de tip MP, în cadrul cărora fosfurile de aluminiu, galin și indiu cristalizează în rețele cubice de tip blendă. Spre deosebire de fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase, cele din grupa IIB adoptă rețele tetragonale, cu excepția Hg_3P_2 — romboedrică. Metalele tranzitionale d din grupele IVB—VIIIB formează mai multe specii de fosfuri interstițiale, dintre care cele mai importante sînt cele de tip:

- MP cubice, tetragonale, ortorombice sau hexagonale. În cadrul rețelilor ortorombice, atomii de metal formează lanțuri infinite în zigzag, iar atomii de fosfor înconjoară octaedric (deformat) fiecare atom de metal (tabelul 18.2);

- MP_2 ortorombice sau monoclinice. În rețelele ortorombice de tip $ZrAs_2$, atomii de fosfor formează lanțuri în zigzag, în direcția axei b . În rețelele monoclinice de tip $NbAs_2$, atomii metalici ocupă vîrfurile prismelor trigonale care au o față tetragonală comună, iar jumătate din atomii de fosfor formează perechi P_2 ;

- M_3P care cristalizează în rețele tetragonale centrate de tip Ti_3P . În astfel de rețele cristalizează toate fosfurile de tip M_3P ale metalelor

Clasificarea principalelor fosfuri metalice după tip și structură.

Tipul	Structura (tipul)	Exemple de fosfuri
M_3P	Tetragonală centrată (Ti_3P)	$Ti_3P, Zr_3P, Hf_3P, V_3P, Nb_3P, Ta_3P, Cr_3P,$ Mo_3P, W_3P $Mn_3P, Fe_3P, Ni_3P, Cu_3P$
M_2P	Ortorombică Hexagonală Rombică (anti- $PbCl_2$) Cubică (anti- CaF_2)	Ta_2P, Hf_2P, Co_2P Fe_2P, Ni_2P Ru_2P Rh_2P, Ir_2P
MP	Cubică (blendă) Cubică ($NaCl$) Hexagonală ($NiAs$) Tetragonală ($NbAs$) Ortorombică (MnP)	AlP, GaP, InP LnP, TiP, ZrP, HfP VP, FeP, CoP NbP, TaP, MoP CrP, WP, CoP, NiP, RuP
MP_2	Cubică (pirită) Monoclină ($FeAsS$) Tetragonală Ortorombică ($ZrAs_2$) Monoclină ($NbAs_2$) Ortorombică (marcasită) Specială (MoP)	PtP_2 RhP_2, IrP_2 ZnP_2 TiP_2, ZrP_2, HfP_2 $VP_2, NbP_2, TaP_2, CrP_2, WP_2, NiP_2$ FeP_2, RuP_2, OsP_2 MoP_2
M_3P_2	Tetragonală Cubică (anti- Sr_2O_3) Romboedrică	Zn_3P_2, Cd_3P_2 Be_3P_2, Mg_3P_2 Hg_3P_2
M_4P_3	Specială (anti- Th_3P_4) Specială	Ti_4P_3 Mo_4P_3
M_7P_4	Monoclină	Nb_7P_4
M_3P_4	Hexagonală	Ni_3P_4

tranziționale din grupele IVB—VIIB inclusiv din triada fierului. Ele se caracterizează prin faptul că atomul de fosfor este coordonat de 9 atomi metalici situați în colțurile unui tetrakisdecaedru:

— M_2P rombighe sau hexagonale. În rețele rombighe (pseudo-hexagonale) atomii de metal formează o rețea hexagonal-compactă, puțin deformată, în care sînt intercalați atomii de fosfor. În particular, fosfurile de metale platinice pot fi grupate, după tip, în:

— M_2P cubice (anti- CaF_2);

— MP_2 cubice (pirită), ortorombice (marcasită) și monoclinice ($FeAsS$)

Cît privește fosfurile lantanoidelor și actinoidelor de tip MP , acestea cristalizează în rețele cubice ($NaCl$), iar cele de tip An_3P_4 în rețea specială de Th_3P_4 . Menționăm că Th_3P_4 are o rețea constituită din două rețele omogene și anume: o rețea de atomi de toriu formată din octaedrii

deformați și alta de atomi de fosfor situați după o simetrie dodecaedrică deformată (fig. 18.1).

Există și câteva cazuri particulare de structuri, cum sînt Ti_5P_3 , Nb_7P_4 etc. Compusul Ti_5P_3 este singurul cu structură de tip Mn_5Si_3 , format din trimmghiuri și hexagoane situate în straturi suprapuse, cu o rotație de 60° . La fel, Ti_4P_3 este singurul care prezintă structură de tip anti- Th_3P_4 , în care atomul de fosfor este situat într-o anti prisnă pătratică formată din atomi metalici, pe cînd în majoritatea fosfurilor atomul de fosfor are o înconjurare trigonal-prismatică. În cazul Nb_7P_4 , rețeaua monoclină este alcătuită din prisme Nb_6P înălțuite, avînd atomi de niobiu suplimentari în spațiile intermediare.

Metalele tranziționale de la sfîrșitul seriei 3d (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) au o mare tendință de a forma soluții solide M—P. Au fost studiate

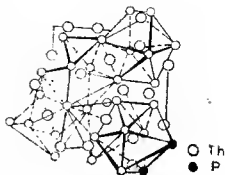


Fig. 18.1. Structura fosfurii de toriu (Th_3P_4).

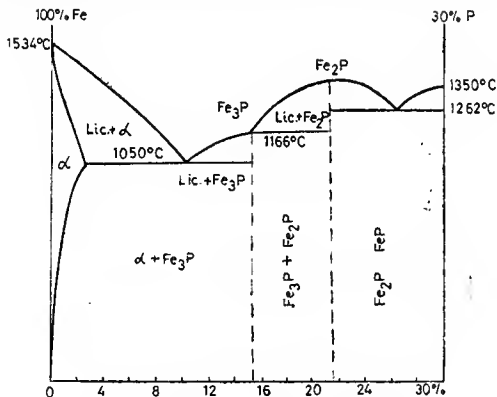


Fig. 18.2. Diagrama de faze fier-fosfor.

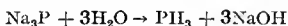
diagramele de echilibru, dintre care cea mai importantă este diagrama Fe—P cu pînă la 1,7% (fig. 18.2) cu repercursiuni în metalurgia fontelor, oțelurilor și aliajelor în general.

18.2. Proprietăți

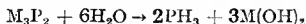
Fosfurile metalelor din grupele principale sînt substanțe solide, cristaline sau pulverulente, foarte variat colorate, chiar intens colorate cum sînt cele alcaline, unele avînd aspect metalic, ca de exemplu Ba_3P_2 —

strălucitoare, InP și SbP — argintii. Substanțe dure (Mg_3P_2 , GaP, Sn_3P_4) și casante (Mg_3P_2 , InP, SbP), pot prezenta proprietăți fizice speciale, cum este cazul monofosfurii de galiu, care are proprietăți de semiconductor (de tip *n*) și fotoelectrice. Se topește la temperaturi ridicate, uneori cum sînt cele realizate în arc electric (Si_3P_2). Fosfura de aluminiu nu se topește și nu se descompune nici la $1000^\circ C$, pe cînd fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase, prin încălzire, se aprind și ard în oxigen. De asemenea, fosfura de bismut în aer este instabilă, oxidîndu-se prin fierbere cu apă. Aluminiul și fosfurile sale nu se amestecă nici în stare lichidă, nici solidă, iar staniul formează cu fosforul aliaje. La cald, fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase reacționează cu halogenii, fosfura de calciu chiar și cu NO_2 , $KClO_3$ și $KMnO_4$, iar fosfura de stronțiu este descompusă de carbon la temperaturi înalte. Un caz aparte îl constituie fosfura de cesiu, care se dizolvă în amoniac lichid fără descompunere.

Fosfurile metalelor alcaline sînt foarte sensibile la apă, fiind instabile în aer umed, cînd se descompun cu degajare de hidrogen fosforat:

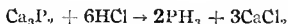


La fel reacționează și fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase, de aluminiu și plumb, stabilitatea față de apă scăzînd în grupă odată cu creșterea numărului atomic:



Fosfura de aluminiu se descompune și sub acțiunea hidroxizilor alcalini, cu degajare de fosfină. În schimb, fosfura de galiu este stabilă față de apă, chiar la fierbere. Fosfurile metalelor de tip *s* și *p* sînt descompuse de acizii minerali diluați, cu excepția celor de alumină care necesită acizi concentrați.

De exemplu:



În particular, fosfura de galin se descompune în acid azotic și în hidroxizi alcalini, degajînd fosfină.

Fosfurile metalelor din grupa *IIIB* și ale lantanoidelor, în principal de tipul MP, reamintesc în comportări pe cele alcalino-pămîntoase și de aluminiu, hidrolizînd în aer umed. Fosfurile metalelor din grupa cuprului se apropie mai mult de cele ale metalelor tranziționale *d*, atît ca aspect și culoare, dar mai ales ca stabilitate față de agenții chimici, stabilitate care scade în grupă de la cupru la aur și în funcție de tipul fosfurii. Astfel, pe cînd fosfurile de tipul M_3P sînt insolubile în apă și acid clorhidric, fiind descompuse de acidul azotic și de apa regală, fosfura de aur de tipul AuP este descompusă chiar de apă, hidroxizii alcalini și acidul azotic diluat aprinzîndu-se în contact cu acidul azotic concentrat. La fel variază și stabilitatea termică. Pe cînd fosfurile de cupru (Cu_3P și CuP_2) sînt stabile pînă la $1110^\circ C$, monofosfura de aur se descompune chiar la $100^\circ C$.

Fosfurile metalelor din grupa *IIB*, de tip M_3P_2 , se prezintă sub formă de cristale cenușii cu aspect metalic, cea de cadmiu posedînd conductibi-

litate electrică de tip *n*. Spre deosebire de fosfurile de zinc și cadmiu care la încălzire distilă, fosfura de mercur (Hg_3P_2) se descompune în elemente, iar în aer se aprinde. Stabile față de apă, ele sînt descompuse de acizii minerali diluați ușor la rece, repede la cald, cu degajare de fosfină.

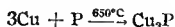
Fosfurile metalelor tranziționale din grupele IVB—VIIIB sînt substanțe cu pronunțat caracter metalic, colorate de la cenușiu la negru, dure (MnP , Mn_3P , MnP_2 , IrP_2), casante (TiP , MnP , Mn_2P , FeP , FeP_2 , Fe_3P) și greu fuzibile (TiP , CrP , MoP , Rh_2P). Fosfurile de mangan au proprietăți magnetice apreciabile, iar cele de fier și nichel au proprietăți feromagnetice. Încălzite în aer, MnP_2 , Fe_2P , Ni_3P se oxidează, iar TiP , WP și WP_2 ard între $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Dintre ele cele mai stabile sînt VP , care se descompune la 1320°C , OsP_2 la 1190°C și ReP la 1162°C . Stabile față de apă la rece, fosfurile metalelor din grupele IVB—VIB sînt stabile și față de acizii minerali diluați și concentrați. NbP reacționează cu acidul azotic concentrat sau cu un amestec de acid sulfuric și azotic concentrați, energic, iar TaP_2 este atacată de hidroxidul de sodiu și de acidul azotic fierbinți. Fosfurile de wolfram (WP și WP_2), rezistente la toți acizii, se dizolvă numai în amestec de acid azotic și fluorhidric concentrați. Fosfurile de cobalt se dizolvă ușor în acid azotic, cele de nichel în acid azotic sau sulfuric, Ni_3P chiar în soluții diluate de acid clorhidric, cea mai rezistentă dintre fosfurile de nichel fiind Ni_2P . Dintre fosfurile de metale platinice, cele mai stabile la agenții chimici sînt fosfurile de ruteniu, osmiu și platină care nu reacționează cu alcaliile și acizii minerali, fiind atacate numai de apa regală. Fosfurile de rodiu reacționează cu apa regală, acizii azotic și sulfuric concentrați. La fel IrP_2 , stabilă în HCl și HNO_3 , se descompune la fierbere cu H_2SO_4 concentrat și apă regală la cald.

18.3. Întrebuințări

Numeroase fosfuri metalice, cum sînt cele de fier și mangan (*feromanganul*), se utilizează la scară industrială ca dezoxidanți la elaborarea fontelor și oțelurilor. În același scop se adaugă fosfuri ale unor metale neferoase (Sn_3P_4) în procesele de elaborare a aliajelor. Fosfurile de cupru cu 2–2,5% P înlocuiesc cu succes bronzurile stanoase, fiind recomandate la confecționarea pieselor turnate pentru robinete, iar fosfurile de wolfram se folosesc la acoperirea pieselor ce trebuie să reziste la oxidare, cum sînt unele repere din structura vehiculelor spațiale. Datorită proprietăților magnetice apreciabile, fosfurile de mangan intră în compoziția magnetilor artificiali, iar fosfurile de cadmiu și de galiu se folosesc ca semiconductori de tip *n*, cea de galiu fiind utilizată în calitate de fotoelement. Fosfura de zinc se utilizează ca otravă contra rozătoarelor.

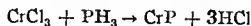
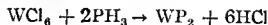
18.4. Metode de obținere

Sinteză directă din elemente, prin încălzirea pulberilor metalice cu fosfor roșu, la temperaturi variabile, în vid, în tuburi închise. De exemplu:



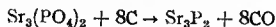
În particular, Na_3P se obține reacționând un amestec de sodiu și fosfor roșu în amoniac lichid. Amoniacatul care rezultă, $\text{Na}_3\text{P} \cdot \text{NH}_3$, se încălzește la 180°C , când se descompune în Na_3P și NH_3 .

Încălzirea unor compuși metalici, în special halogenuri, în atmosferă de fosfină. De exemplu:

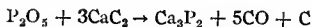


Fosfura de potasiu, K_3P , se obține prin trecerea fosfinei printr-o soluție amoniacală de săruri de amoniu și potasiu.

Reducerea fosfaților metalelor alcalino-pămîntoase cu cărbune, în cușlor electric, sau cu magneziu (prin aprindere). De exemplu:



Fosfura de calciu se obține și prin reducerea P_2O_5 cu carbură de calciu:



Electroliza topiturilor formate dintr-un amestec de oxizi și acid metafosforic sau polifosfat de sodiu în creuzet de grafit.

— electroliza $\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ la $1400^\circ\text{C} \rightarrow \text{MoP}$.

19. Oxizii metalici

Elementele metalice, prin combinare directă cu oxigenul sau pe căi indirecte, formează oxizi, în majoritatea cazurilor, corespunzători stărilor de oxidare în care acestea se pot manifesta. Compușii conținând ioni de oxigen O^{2-} , oxizii metalici pot fi clasificați în următoarele tipuri: M_2O , MO , M_2O_3 , MO_2 , M_2O_5 , MO_3 , M_2O_7 , MO_4 , precum și o grupă specială de oxizi dubli (micști). Metalele puternic electropozitive de tip s formează câte o singură specie oxidică, M_2O în cazul alcalinelor și MO în cazul alcalino-pămîntoaselor (tabelul 19.1).

Metalele de tip *p* și cele tranziționale *d*, caracterizate prin proprietatea de a funcționa în mai multe stări de oxidare, generează mai multe specii oxidice (tabelul 19.2).

În general, starea maximă de oxidare pe care o poate realiza un metal dat față de oxigen corespunde cu numărul grupei. Excepție fac elementele din grupa VIIIB, dintre care numai ruteniul și osmiul pot atinge starea maximă de oxidare (VIII) în tetraoxizii lor (RuO_4 , OsO_4), precum și elementele din grupa IB, care pot forma oxizi și în alte stări de oxidare decât cea caracteristică grupei. Sub acest aspect oxigenul, întocmai ca și fluorul, se remarcă prin capacitatea de a stabiliza stările înalte de oxidare ale metalelor (OsO_4 , OsF_8) precum și stările de oxidare mai puțin obișnuite sau necaracteristice ale unor metale: cobalt (IV) în $CoO_2 \cdot H_2O$, nichel (III) în $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, cupru (III) în Cu_2O_3 și argint (II) în AgO .

Natura legăturilor $M-O$ în clasa oxizilor normali variază cu natura metalului, de la legături ionice, covalent-ionice la legături covalente. În grupele principale

Tabelul 19.1

Oxizii metalelor din blocurile s și p și caracteru acido-bazic.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA
Li_2O	BeO				
Na_2O	MgO	Al_2O_3		*) amfoter **) acid	
K_2O	CaO	GeO_2 GaO Ge_2O_3	GeO_2 GeO		
Rb_2O	SrO	In_2O_3 InO In_2O	SnO_2 SnO	Sb_2O_5 Sb_2O_4 Sb_2O_3	
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3 Tl_2O	PbO_2 PbO Pb_2O	Bi_2O_5 BiO_2 Bi_2O_3	PbO_3 PbO_2 PbO

Oxizii metalelor din blocul *d* și caracterul acido-bazic.

III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			IB	II B
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				Mn ₂ O ₇ ^{**} MnO ₃ ^{**}					
Sc ₂ O ₃	TiO ₂ [*] Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₅ [*] VO ₂ [*] V ₂ O ₃	CrO ₃ ^{**} CrO ₂ [*] Cr ₂ O ₃ [*]	MnO ₂ [*] Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ [*]	CoO ₂ [*] Co ₂ O ₃ [*]	Ni ₂ O ₃ [*]	Cu ₂ O ₃ [*]	
	TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO Ni ₂ O	CuO Cu ₂ O	ZnO [*]
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
				Tc ₂ O ₇ ^{**} TcO ₃ ^{**}	RuO ₄ [*]				
Y ₂ O ₃	ZrO ₂ [*] Zr ₂ O ₃ ZrO	Nb ₂ O ₅ [*] NbO ₂ [*] Nb ₂ O ₃ NbO	MoO ₃ ^{**} Mo ₂ O ₅ [*] MoO ₂ [*] Mo ₂ O ₃ MoO	TcO ₂ [*]	Ru ₂ O ₅ [*] RuO ₂ [*] Ru ₂ O ₃	RhO ₂ [*] Rh ₂ O ₃ RhO	PdO ₂ [*] Pd ₂ O ₃ PdO	AgO Ag ₂ O	CdO
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
					OsO ₄ ^{**}				
La ₂ O ₃	HfO ₂ [*] HfO	Ta ₂ O ₅ [*] TaO ₂ [*] Ta ₂ O ₃ TaO	WO ₃ [*] WO ₂	Re ₂ O ₇ ^{**} ReO ₃ [*] Re ₂ O ₅ [*] ReO ₂ [*] Re ₂ O ₃ ReO	OsO ₂ [*] Os ₂ O ₃ OsO	IrO ₃ [*] IrO ₂ [*] Ir ₂ O ₃	PtO ₃ [*] PtO ₂ [*] Pt ₂ O ₃ PtO	Au ₂ O ₃ [*] Au ₂ O	HgO

Oxizi bazici (nemorcati); * Oxizi amfoteri; ** Oxizi acizi

caracterul ionic al legăturilor M — O crește cu numărul atomic. O variație similară se observă și de-a lungul perioadelor. În acest sens, oxizii metalelor de tip *s*, cu excepția BeO și MgO, sînt oxizi cu caracter predominant ionic, rețelele cristaline fiind alcătuite din ioni de O²⁻ și M⁺. Oxizii metalelor de tip *p* și *d*, cu mici excepții, se caracterizează prin existența unor legături covalent-ionice, deși formal structurile lor pot fi considerate ionice. Oxizii de beriliu, magneziu, stibiu și ai elementelor din grupa zincului conțin legături covalente.

19.1. Structură

Majoritatea oxizilor metalici sînt alcătuiți din rețele cristaline tridimensionale ionice sau covalente. Un număr restrîns de oxizi au structuri moleculare, în lanțuri sau stratificate.

Oxizi cu structuri ionice. În general, oxizii metalici din clasele M_2O , MO și M_2O_3 , cu unele excepții (BeO , MgO , ZnO , CdO , Cu_2O , Ag_2O), posedă rețele cristaline relativ simple, în care ionii de O^{2-} realizează mpachetări cubice hexagonale sau romboedrice, în așa fel încît rezultă o serie de goluri tetraedrice sau octaedrice, în care sînt dispuși ionii metalici pușîn voluminoși în raport cu cei de oxigen (tabelul 19.3).

Oxizii metalelor alcaline de tip M_2O , denumiți și *protoxizi* deoarece dintre toate tipurile de oxizi normali ai metalelor sînt cei mai săraci în oxigen, cristalizează în rețeaua cubică a antifluorinei. Dacă ionii metalici dispuși în golurile tetraedrice abia sînt înconjurați de patru ioni de O^{2-} , aceștia din urmă sînt coordinați de opt ioni metalici. Excepție face Cs_2O cu rețea stratificată, de tip anti- CdI_2 .

Aproape toți oxizii de tip MO cristalizează în rețeaua cubică a clorurii de sodiu, în care, atît ionii metalici cit și cei de oxigen sînt coordinați octaedric. Oxizii de beriliu și magneziu din grupele principale și oxizii de la sfîrșitul seriilor de metale tranziționale (ZnO , CuO , PdO , PtO) prezintă rețele distorsionate din cauza caracterului covalent al legăturilor $M-O$. Metalele în starc de oxidare (III) generează *sesqui-oxizi* de tipul M_2O_3 . Denumirea se referă la raportul dintre oxigen și metal în moleculă, „sesqui” înseamnă în latinește „o dată și jumătate”. Trioxizii de dielement aparțin la trei grupe structurale de bază:

— oxizi cu rețel hexagonale de tip corindon ($\alpha-Al_2O_3$), cu coordinare octaedrică a metalului, caracteristice unor elemente din grupa aluminiului (Al , Ga , In) și unor metale tranziționale din seria $3d$ (Ti , V , Cr , Fe , Co);

Tabelul 19.3

Clasificarea oxizilor metalei cu structură tridimensională.

Tipul oxidului	Sistemul cristalin	Tipul structurii	NC M:O	Oxizi metalici
M_2O	Cubic	Antifluorină	4:8	$Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O$
	Cubic	Cuprit	2:4	Cu_2O, Ag_2O
MO	Cubic	NaCl	6:6	$MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, ZrO, VO, NbO, TaO, CrO, MnO, FeO, CoO, NiO, CdO, ThO, PaO, UO, NpO, PuO, AmO, BkO$
	Cubic	Blendă	4:4	BeO, ZnO
	Hexagonal	Würtzită	4:4	BeO, ZnO
	Tetragonal		4:4	PdO, PtO, CuO
	Monoclinic		6:4	PdO, PtO, CuO
M_2O_3	Romboedric	Corindon	6:4	$\alpha-Al_2O_3, \alpha-Ga_2O_3, In_2O_3, Ti_2O_3, Y_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Rh_2O_3$
	Hexagonal	A- M_2O_3	7:6, 4	$La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Ac_2O_3$
	Cubic	C- M_2O_3	6:4	$Ga_2O_3, In_2O_3, Ti_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3, \alpha-Mn_2O_3, Pu_2O_3, Am_2O_3, Cm_2O_3$
MO_2	Tetragonal	Rutil	6:3	$GeO_2, SnO_2, PbO_2, TiO_2, VO_2, NbO_2, CrO_2, MoO_2, WO_2, MnO_2, TeO_2, ReO_2, RuO_2, RhO_2, OsO_2, IrO_2$
	Cubic	Fluorină	8:4	$PoO_2, ZrO_2, HfO_2, CrO_2, PrO_2, ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2$
MO_3	Cubic	ReO_3	6:2	WO_3, ReO_3

*) Rețea distorsionată

— oxizi cu rețele hexagonale distorsionate de tip $A-M_2O_3$, caracteristice metalelor tranziționale 4f de la La la Sm, în care metalul este heptacoordinat ;

— oxizi cu rețele hexagonale de tip $C-M_2O_3$, caracteristice pentru talii, scandiu și ytriu, precum și unor metale tranziționale 4f și 5f, cu coordinare octaedrică a metalului. Dioxizii metalelor (MO_2) deși adoptă structuri formal ionice de tip fluorină sau rutil, comportarea lor, ca de altfel și a celor de tip M_2O_3 , arată un grad pronunțat de covalență. Interesant este faptul, că pe cînd majoritatea dioxizilor corespunzători metalelor de tip *p* și *d* cristalizează în rețele tetragonale de tip rutil, în care metalul este coordinat octaedric, numai dioxizii de poloniu, zirconiu și hafniu, întocmai ca dioxizii lantanoidelor și actinoidelor, posedă rețele cubice de tip fluorină, în care metalul este octacoordinat. Un caz particular îl constituie trioxidul de reniu (ReO_3), care, cristalizează în rețea cubică, avînd reniul octacoordinat. Trioxidul de wolfram cristalizează într-o rețea analogă distorsionată.

Oxizi cu structuri covalente. Oxizii cu legături predominant covalente prezintă rețele distorsionate în care ionii de oxigen nu sînt echidistanți față de ionii metalelor, distorsiunile apărînd ca o consecință a efectelor covalenței. Totodată se manifestă o reducere a numărului de coordinare în rețea. Astfel, oxizii de cupru (I) de tip M_2O cristalizează în rețele cubice covalente denumite *cuprit*, în care metalul este numai dicoordinat, iar oxigenii sînt tetracoordinați de atomii metalici. La fel, oxizii de beriliu și de cadmiu, dimorfi, deși folosesc rețele hexagonale (tip würtzită) sau rețele cubice (tip blendă), se caracterizează prin tetracoordinarea atomilor de metal și a celor de oxigen (4:4). Un alt exemplu îl constituie CuO dimorf (tetragonal sau monoclin), în care fiecare ion metalic este încoujurat de patru ioni de oxigen în plan, formînd rețele distorsionate, în sensul că, pe lîngă cei patru ioni de oxigen, în jurul metalului se găsesc, la distanță mai mare, încă doi ioni de oxigen. La oxizii superiori, distorsiunile se manifestă prin apropierea mai mare a unui ion de oxigen de ionul metalic, cum este cazul VO_2 , cu structură de tip rutil și coordinare octaedrică.

Structuri oxidice moleculare. Unii oxizi ai metalelor în stări de oxidare (III) și mai mari se caracterizează prin structuri moleculare, în care

nodurile rețelilor sînt ocupate de molecule bi- sau poliatomice, sau de molecule covalente, în care forțele de rețea sînt, mai ales, de tip van der Waals. Astfel, varietățile cubice ale dimerilor $(Sb_2O_3)_2 \sim Sb_4O_6$ și $(Sb_2O_5)_2 \sim Sb_4O_{10}$ sînt constituite din rețele moleculare în uodurile cărora sînt dispuse molecule de tip ciclic, urotropinic, cu cei patru atomi de stibiu situați în vîrfurile unui tetraedru (fig. 19.1).

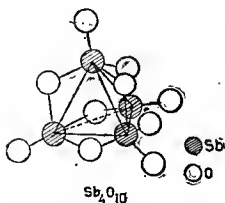


Fig. 19.1. Structura urotropinică a moleculelor de Sb_4O_{10} .

Structuri oxidice în lanțuri. Structurile catenare sînt, de asemenea, puțin reprezen-

tative pentru clasa oxizilor metalici. Un bun exemplu îl constituie oxidul de mercur (HgO), compus dimorf care cristalizează fie în rețele rombighe alcătuite din lanțuri plane în zigzag (v. fig. 6.37), fie în rețele hexagonale compuse din lanțuri elicoidale. Varietatea ortorombică a trioxidului de diantimoniu, compus macromolecular (Sb_2O_3)_n, este alcătuit din piramide trigonale, unite în lanțuri duble infinite (v. fig. 6.43). Pentaoxidul de divanadiu (V_2O_5) este format din bipiramide trigonale cu atomul de vanadiu pentaordinat, care se unesc prin atomii de oxigen ai unor muchii comune, formînd catene în zigzag în direcția axei *c*. La rîndul lor, catenele se unesc prin alți oxigeni, rezultînd straturi paralele. De asemenea, pentaoxidul de diniobiu (Nb_2O_5), cu structură foarte complicată, prezintă, printre altele, o varietate monoclinică formată din lanțuri de octaedre NbO_6 , care dau naștere la structuri bloe. Trioxidul de crom (CrO_3) se remarcă prin structura rombigă polimeră alcătuită din lanțuri infinite de grupe tetraedrice CrO_4 , analoage cu cele din structura trioxidului de sulf (SO_3).

Structuri oxidice stratificate. Printre puținele structuri oxidice stratificate ale metalelor se numără oxidul de cesiu Cs_2O , cu rețea hexagonală de tip anti- CdI_2 , oxizii de plumb (II) și staniu (II) cu rețele cristaline tetragonale stratificate și trioxidul de molibden. Acesta din urmă posedă o rețea rombigă stratificată distorsionată, în care metalul este hexacoordinat.

Nestoechiometria oxizilor. Caracterizate printr-un mare grad de complexitate, structurile multor oxizi metalici, deși aparent foarte simple, în realitate, din cauza unui surplus de metal sau de oxigen, prezintă devieri de la stoechiometrie, devieri cărora le corespund varietăți ale unor proprietăți, în special a conductibilității și culorii. Nestoechiometria explică de ce unii oxizi, cum sînt cei de titan, staniu, molibden, care conțin freevent un complex de metal, au proprietăți conductoare, iar FeO , NiO , CuO , Bi_2O_3 , cu surplus de oxigen se comportă ca semiconductori foarte slabi. Alteori, devierile de la stoechiometrie și variațiile de conductibilitate se datoresc prezenței în rețeaua cristalină a oxizilor de ioni metalici de aceeași specie, dar în stări de oxidare diferite, care permite un transfer de sarcini între aceștia. De exemplu, ca o consecință a fenomenului amintit, varietatea verde de NiO prezintă proprietăți izolatoare, pe cînd varietatea neagră-cenușie se comportă ca un semiconductor moderat. În toate cazurile, devierile de la stoechiometrie se datoresc, în principal, condițiilor de sinteză.

Suboxizi metalici. Suboxizii metalici sînt compuși săraci în oxigen. Printre ei se află în primul rînd *protoxizii* metalelor de tipul M_2O , adică oxizii normali ai metalelor, cu cel mai puțin conținut de oxigen. Spre deosebire de protoxizii metalelor alcaline care cristalizează în structură de tip antifluorină, în care metalul este tetracoordinat, protoxizii elementelor din subgrupă (Cu_2O și Ag_2O) cristalizează în rețele de tip euprit, în

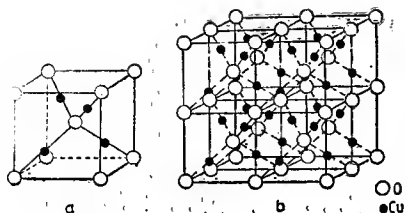
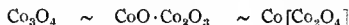
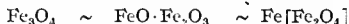
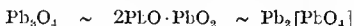


Fig. 19.2. Structura cupritului (Cu_2O):

a — celula elementară; b — rețeaua cupritului.

Prin oxidarea lentă a plumbului în amestec cu vapori de apă s-a obținut protoxidul Pb_2O , sub forma unor cristale cubice negre, stabile în vid până la 375°C . În afară de protoxizi, s-au obținut o serie de suboxizi cu un conținut și mai scăzut de oxigen, cum sînt cei de cesiu de forma: Cs_7O , Cs_4O , Cs_7O_2 , Cs_3O . Dintre aceștia, cel mai studiat a fost Cs_3O , substanță cristalină constituită din grupe coordinative octaedrice de cesiu în jurul atomilor de oxigen. Recent s-a identificat, la elementele din grupa **VIB**, existența unor suboxizi de tipul Cr_3O , Mo_3O , și W_3O .

Oxizi dubli. Oxizii dubli sau micști sînt sisteme oxidice a căror rețete cristaline se compun din ioni de oxigen, O^{2-} , și doi cationi de aceeași specie sau de specii diferite, în stări de oxidare diferite, cu formulă generală $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_n$. În particular, unii oxizi dubli în care ambii cationi sînt de aceeași specie se găsesc răspîndiți în natură sub formă de minerale, cum sînt Fe_3O_4 — *magnetita* și Mn_3O_4 — *hausmanita*. Priviți sub alt aspect, oxizii dubli pot fi considerați ca niște săruri (plumbatul de plumb, feritul de fier etc.), fapt pentru care uneori li se atribuie și denumirea de *oxizi salini*. De aceea, ei se pot formula în mai multe feluri:



Sinteza lor, în principal, se realizează prin sinterizarea amestecurilor de oxizi corespunzători, prin calcuarea unor complexe micști sau prin precipitarea simultană a cationilor constitutivi sub formă de hidroxizi, carbonați etc., urmată de calcinarea acestora.

Principalele structuri în care cristalizează oxizii dubli sînt:

Structura ilmenitică, de tipul $\text{A}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$), are ca prototip titanatul de fier natural, FeTiO_3 — *ilmenita*, în care ioni de oxigen, O^{2-} , se găsesc dispuși într-o rețea hexagonal-compactă, iar ionii metalici ocupă golurile octaedrice (fig. 19.3);

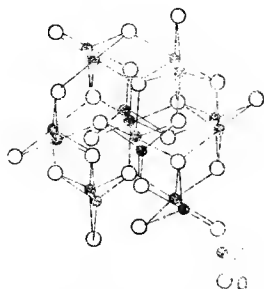


Fig. 19.3. Structura hexagonal-compactă a ilmenitei.

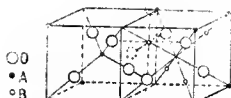


Fig. 19.4. Structura cubică (cfc) a spinelilor.

Structura spinelică, de tipul $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ ($A = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$; $B = \text{Al, Ga, Cr, Mn, Fe, ...}$), derivă de la *spinelul* natural MgAl_2O_4 și se caracterizează prin faptul că ionii de oxigen, O^{2-} , alcătuiesc o rețea cubică cu fețe centrate, iar golurile tetraedrice sînt ocupate de ioni metalici cu raze mici (fig. 19.4). Din această grupă fac parte și oxizii $\text{Mn}_3\text{O}_4 \sim \text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ și alții. Se cunosc și alte tipuri de compuși cu structură spinelică cum sînt: $A^{2+}B_3^{3+}O_4$; $B^3+(A^{2+}B^3+)O_4$; $A^{2+}(B^4+A^{2+})O_4$.

Structura perowskitică, de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Zn}$; $B = \text{Ti, Zr, Hf, U, Th, Sn}$), provine de la titanatul de calciu natural, CaTiO_3 , în a cărei rețea cubică, ionii de oxigen, O^{2-} , sînt situați la mijlocul laturilor cubului, cationii de Ti^{4+} ocupă colțurile cubului, iar ionul de Ca^{2+} se află în centrul cubului. În acest aranjament, cationii de titan sînt coordinați octaedric de ionii de oxigen (fig. 19.5).

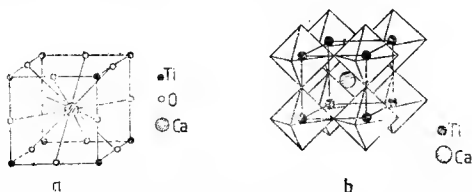


Fig. 19.5. Structura perowschitei.

a — aranjamentul ionilor în rețea; b — structura ideală cu înconjurarea octaedrică a ionilor de titan, de către ionii de oxigen.

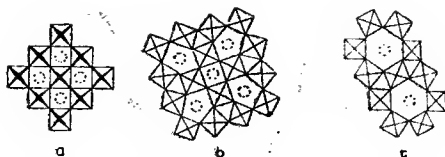


Fig. 19.6. Oxizi dubli din clasa bronzurilor cu tuneluri:

a — pătratic; b — pentagonale; c — hexagonale.

În ultimul timp s-au sintetizat și alte tipuri structurale de oxizi dubli:

Oxizi dubli cu structură de tip NaCl: $Mg_6^{2+}Mn^{4+}O_8$; $Ca_2^{2+}Pb^{4+}O_8$ etc;

Oxizi dubli cu structură de tip fluorină: $La_2^{3+}Zr_2O_7$; $Ce_2^{3+}Zr_2O_7$;

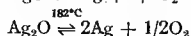
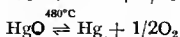
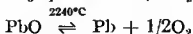
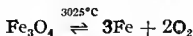
Oxizi dubli cu structură de tip rutil: $ZrSiO_4$; $CaWO_4$;

Bronzuri, compuși oxidici de tipul A_xWO_3 și A_xMoO_3 , unde $A = Li, Na, K, Rb, Cs$, iar $x = 0,27-0,97$. Rețelele lor sînt constituite din grupe de atomi cu structură de trioxid de reniu, ReO_3 , distorsionată, avînd în centrul acestora atomi de wolfram respectiv de molibden. Îmbinarea lor se realizează prin virfuri, în așa fel, încît realizează tuneluri mărginite de atomi de oxigen, care înelnd cationii de metale alcaline (fig. 19.6). În ansamblu, rezultă structuri de tip perovskit, pătratic sau hexagonal, cu tuneluri de diferite secțiuni (pătratică, pentagonală, hexagonală).

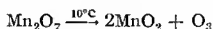
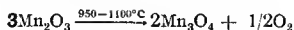
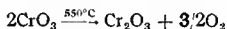
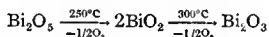
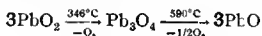
19.2. Stabilitatea și comportarea termică a oxizilor metalici

Stabilitatea termodinamică a oxizilor metalici este funcție de valoarea căldurii de formare, în sensul că oxizii sînt cu atît mai stabili și capabili să disocieze la temperaturi mai înalte, cu cît entalpia de formare ΔH este mai mare și invers. Printre oxizii cei mai stabili se află oxizii elementelor din grupa lantanului și lantanoidelor, elementelor alcalino-pămîntoase din grupa aluminiului, dioxidii elementelor din grupa titanului și alții (tabelul 19.4), iar oxizii cei mai puțin stabili corespund metalelor cu caracter nobil (metale platinice, mercur, argint, aur).

Majoritatea oxizilor metalici, fiind în general stabili și foarte stabili, disociază cu gren în elemente, această cale de obținere a metalelor fiind eficientă numai în cazul metalelor nobile. De exemplu:



La metalele din grupele principale, stabilitatea oxizilor scade în grupă cu creșterea numărului atomic al metalului. Această comportare se observă foarte bine la elementele din grupele IA și IIIA, unde există o creștere regulată a stabilității, Li_2O și Al_2O_3 fiind cei mai stabili oxizi metalici din grupele respective. La metalele tranzitionale din grupele IIIB–VB, stabilitatea variază în sens invers, adică La_2O_3 , HfO_2 și Ta_2O_5 sînt mai stabili decît omologii lor din grupele din care fac parte. Prin disociere termică, oxizii superiori mai puțin stabili trec în oxizi inferiori sau în oxizi dubli mai stabili. De exemplu:



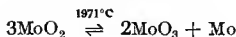
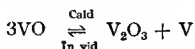
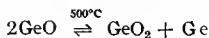
RuO_4 , la temperaturi în jur de 108°C , se descompune cu explozie în RuO_2 și O_2 . La fel PdO_2 încălzit la 200°C se descompune în PdO și O_2 , iar Pd_2O_3 la cald explodează. Disocierea la temperaturi controlate a oxizilor superiori se folosește ca metodă de preparare a unor oxizi inferiori. În particular, dioxidul de germaniu la 1116°C se topește, iar prin răcire trece într-o formă sticleasă cu mare capacitate de reflexie.

Tabelul 19.4

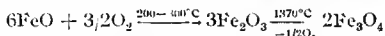
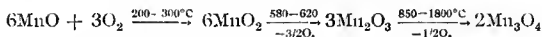
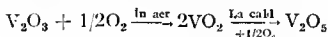
Stabilitatea termică a principalelor oxizi metalici.

Oxizi foarte stabili		Oxizi stabili		Oxizi puțin stabili		Oxizi foarte puțin stabili	
Oxidul	ΔH_{298} , kcal/mlO ₂	Oxidul	ΔH_{298} , kcal/mlO ₂	Oxidul	ΔH_{298} , kcal/mlO ₂	Oxidul	ΔH_{298} , kcal/mlO ₂
$\text{La}_2\text{O}_3 \sim \text{Ln}_2\text{O}_3$	306,6	V_2O_3	200	SnO_2	138	CuO	66
Y_2O_3	303,4	Na_2O	198,8	SnO	133,6	PbO_2	65,2
CaO	301,8	UO_3	196,6	Fe_3O_4	133,4	VO_2	59,6
MgO	287,6	Ta_2O_5	195,8	WO_2	131,4	ReO_3	55,0
BeO	286,2	MnO	193,0	WO_3	130,6	RuO_2	52,6
Li_2O	285,6	Cr_2O_3	192,6	Fe_2O_3	130	OsO_4	46,6
SrO	281,4	Nb_2O_5	184	FeO	129,2	PdO	45,8
HfO_2	270	V_2O_5	174,8	CdO	124,8	Rh_2O	45,4
UO_2	299,6	K_2O	172,6	MnO_2	123,0	RhO	43,4
Al_2O_3	266,4	Mn_3O_4	172,4	MoO_3	120,2	HgO	43,0
BaO	266	Ge_2O_3	170	NiO	116,8	IrO_2	40,1
ZrO_2	261,5	ZnO	166,6	CoO	115,0	Ag_2O	14,4
CeO_2	248	Cs_2O	164,2	PbO	105,4	Au_2O_3	-0,6
TiO_2	247,8	In_2O_3	148,2	Pb_3O_4	86,2		
U_3O_8	211,2	MoO_2	142,8	Cu_2O	86		

Unii oxizi prin încălzire disproporționează :



Prin încălzire îndelungată în aer, la temperaturi bine determinate, inferioare celor de disociere, oxizii inferiori se pot oxida la oxizi superiori, sau se pot transforma în oxizi dubli. De exemplu :



Majoritatea oxizilor metalici sînt substanțe greu fuzibile. Cele mai înalte puncte de topire le au oxizii metalelor alcalino-pămîntoase, trioxizii de dielamente (Y, La, Lu, Al etc.) și dioxizii de Hf, Zr, V (tabelul 19.5). De regulă, punctele de topire ale oxizilor corespunzători metalelor din grupele principale scad în grupă odată cu creșterea numărului atomic al metalului. Această variație se observă la toate clasele de oxizi, cu excepția GeO , SnO , PbO la care punctele de topire cresc cu numărul atomic. În cazul metalelor tranziționale, variația punctelor de topire, de asemenea, este inversă la oxizii elementelor din grupele IIIB—VIIB, ele crescînd în grupă cu numărul atomic al metalului, în general, la toate clasele de oxizi. Numai oxizii din grupa zincului se comportă asemănător cu cei din grupele principale. Oxizii cu structuri moleculare (CrO_3 și de tip M_2O_7 , MO_4) și oxizii metalelor nobile an temperaturi de topire joase, Mn_2O_7 fiind singurul oxid metalic care în condiții normale se află în stare lichidă (p.t. — 20°C).

Un număr restrîns de oxizi prin încălzire se comportă diferit. Astfel, oxizii metalelor alcaline se volatilizează și anume cu atît mai ușor cu cît crește masa moleculară; CdO , MoO_2 , V_2O_3 , Re_2O_7 și TcO_2 distilă între $900-1000^{\circ}\text{C}$, iar tetraoxizii de ruteniu și osmiu sînt volatili chiar la temperatura camerei, putîndu-se purifica prin distilare. Oxidul de calciu încălzit în flacără oxihidrică emite o lumină strălucitoare „lumină lui Drumond”, iar oxizi de stronțiu, bariu și zinc, după un tratament termic adecvat, prezintă luminescență galbenă sub acțiunea radiațiilor UV.

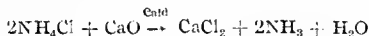
La temperaturi ce variază în funcție de natura metalului, oxizii metalici se reduc cu H_2 , C, CO, metale etc., separînd metalul respectiv (v. cap. 2.3), constituind principalele surse de obținere a metalelor. Încălzind amestecuri de oxizi metalici de tip MO și M_2O_3 rezultă compuși din clasa spinelilor de tip $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4$, cu numeroase aplicații practice.

Temperaturile de topire și culorile principalelor oxizi metalelor.

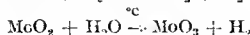
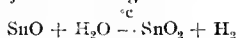
Oxidul	p.t., °C	Cu- loa- rea	Oxidul	p.t., °C	Cu- loa- rea	Oxidul	p.t., °C	Cu- loa- rea
Li ₂ O	1700*	a	Y ₂ O ₃	2917	a	SnO ₂	1127 d	a
Na ₂ O	1275*	a	Cr ₂ O ₃	2437	v	GeO ₂	1115	a
K ₂ O		a	La ₂ O ₃	2315	a	TcO ₂	900*	n-b
Rb ₂ O		g-p	Ti ₂ O ₃	2130	v-n	MoO ₂	1100*	b-n
Cs ₂ O	560*	r-p	Al ₂ O ₃	2050	a	RuO ₂	955 d	ab
Cu ₂ O	1230	r-b	Ln ₂ O ₃	2000	a	OsO ₂	650 d	r-b
Rh ₂ O	400d	b-n	V ₂ O ₃	1970	n	MnO ₂	535	b-n
Tl ₂ O	300*	n	Ga ₂ O ₃	1930	a	PbO ₂	290 d	b-n
Ag ₂ O	300	b-n	Nb ₂ O ₃	1780	n	CrO ₂	300	n
MgO	2800	o	Fe ₂ O ₃	1565	r-b	Ta ₂ O ₅	1877 d	a-g
CaO	2580	a	Rh ₂ O ₃	1150	v	Nb ₂ O ₅	1520	a
BeO	2530	a	Mn ₂ O ₃	1080	n-b	V ₂ O ₅	690	p
SrO	2430	a	Co ₂ O ₃	895d	n-c	Sb ₂ O ₅	350 d	g
PbO	2075d	r;g	In ₂ O ₃	850	g	Bi ₂ O ₅	150	r-i
NiO	1990	v	Bi ₂ O ₃	820	g-b	WO ₃	1473*	g-p
BaO	1923	a	Tl ₂ O ₃	759	n	MoO ₃	795*	a-g
CoO	1820d	v-b	Sb ₂ O ₃	656	a	ReO ₃	400 d	r
ZnO	1800*	a	Ir ₂ O ₃	400d	b-n	CrO ₃	196 d	r
TiO	1750	n-b	Pb ₂ O ₃	370d	g-p	MnO ₃	50 d	r
MnO	1650	v	Au ₂ O ₃	155d	b-n	Re ₂ O ₇ *	220	g
FeO	1420	n	HfO ₂	2790	a	Tc ₂ O ₇	119,5	g
	700*							
CdO	1000	b	ZrO	2700	a	Mn ₂ O ₇	-20	r-i
SnO	700d	n	VO ₂	1967	ab	OsO ₄	41	g
GeO	500d	n	WO ₂	1500	b	RuO ₄	25,5	g
HgO	500d	g;r	TiO ₂	1640	a			

a-alb; p-portocalie; b-brun; v-verde; ab-albastru; g-galben;
r-roșie; n-neagră; c-cenușie; f-fînchis; * -sublimează;
d-se descompune

Oxizii puternic bazici (CaO, La₂O₃ etc.), la cald, deplasează amoniacul din sărurile de amoniu:



La temperaturi înalte, unii oxizi (GeO₂, SnO, MoO₂ etc.) descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen:



19.3. Alte proprietăți ale oxizilor

Spre deosebire de oxizii metalelor de tip s și p, în majoritate alb-incolori, cu excepția unor oxizi din grupele IVA și VA, oxizii metalelor tranziționale sînt foarte variat colorați (tabelul 19.5). În stările de oxida-

dare inferioare au culori închise (brun, negru) iar cele superioare au culori deschise (roșu, portocaliu, galben), fapt care fac din oxizii metalici valoroși pigmenți anorganici. Dintre ei, GeO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și Cr_2O_3 sînt foarte duri (9 în scara Mohs), SnO_2 (7), GeO_2 și ZnO (5), fiind foarte buni abrazivi.

Majoritatea oxizilor de metale tranziționale sînt paramagnetici, cu unele excepții (Re_2O_7 , FeO , OsO_4 , Cu_2O , Ag_2O , ZnO , CdO și HgO diamagnetici). O parte dintre oxizii metalelor de tip *d*, au proprietăți magnetice speciale: CrO_2 și Fe_3O_4 sînt feromagnetici, iar Cr_2O_3 , CoO , FeO , MnO și NiO , în anumite domenii de temperatură sînt antiferomagnetici.

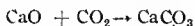
MoO_3 , AgO , Cu_2O , ZnO și alții au proprietăți semiconductoare, ZnO proprietăți fotochimice, iar MoO_3 este birefringent. Sub acțiunea radiațiilor UV, oxizii de stronțiu, bariu și zinc prezintă luminescență gălbuie, iar sub acțiunea razelor catodice, fosforescență galben-portocalie (CaO) și albastră (SrO). Oxidul de bariu devine fosforescent sub acțiunea radiațiilor X. Oxidul de magneziu se evidențiază prin proprietăți rău conducătoare de căldură și electricitate, iar Cr_2O_3 este solubil în SO_2 lichid.

SrO , Tc_2O_7 și Re_2O_7 sînt higroscopici, iar CrO_3 și MnO_3 deliquescenti. Numeroși oxizi au excelente proprietăți catalitice. Printre aceștia se numără: V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , MnO_2 , NiO , CuO , ZnO și alții.

Dioxidul de plumb, PbO_2 , avînd proprietatea de a se reduce ușor în mediu de acid sulfuric la sulfat de plumb și de a se reforma sub acțiunea curentului electric, se utilizează ca anod la fabricarea acumulateorilor acide de plumb.

De asemenea, nestabilitatea oxidului de nichel (III) hidratat, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, care în mediu alcalin se reduce la dihidroxid, putînd fi reoxidat sub acțiunea curentului electric, stă la baza funcționării acumulateorilor alcaline de tip nichel-fier, în care acest oxid îndeplinește funcția de anod (v. 3.5. *Acumulateoare*).

Unii oxizi ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, GeO_2 , MnO_2 etc.), special preparați, prezintă proprietăți absorbante, iar oxizii bazici care reacționează cu apa absorb dioxidul de carbon chiar din aer, carbonatîndu-se. De exemplu:



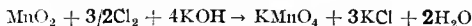
Trioxidul de diytriu, Y_2O_3 , absoarbe amoniacul gazos.

Oxizii metalelor plurivalente, în stările de oxidare inferioare, manifestă caracter reducător, pe cînd cei în stările de oxidare înalte prezintă caracter oxidant. De exemplu, tetraoxizii de ruteniu și de osmiu oxidează puternic substanțele organice (înnegrește pielea, explodează în contact cu alcoolul etilic) și oxidează acidul clorhidric, din reacție degajîndu-se clor:



Unii oxizi, în stările de oxidare intermediare, pot funcționa atît ca agenți reducători cît și ca agenți oxidanți, în funcție de caracterul aci-

do-bazic, al mediului. De exemplu, dioxidul de mangan, MnO_2 , prezintă caracter reducător în mediu alcalin și oxidant în mediu acid:

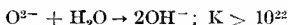


SnO_2 , BeO și ZrO_2 sînt foarte rezistenți față de agenții chimici.

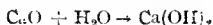
19.4. Solubilitatea și comportarea față de apă

Pornind de la faptul că unii oxizi metalici cu caractere extreme pot reacționa cu apa cu formare de protoni H^+ sau de ioni hidroxil OH^- , funcționînd ca baze sau acizi, în funcție de acest criteriu, oxizii au fost clasificați în: oxizi bazici, oxizi acizi și oxizi amfoteri.

Oxizi cu caracter bazic. În această grupă se încadrează oxizii cu structuri ionice ale metalelor în stări de oxidare joase, caracterizați prin faptul că în rețeaua cristalină ionii metalici realizează o slabă polarizare a ionilor de oxigen, conferindu-le o anumită nestabilitate. Din această cauză ionii O^{2-} în contact cu apa reacționează bazic:



Cel mai puternic caracter bazic îl au oxizii metalelor din grupele IA și IIA, cu excepția celor de beriliu și magneziu, urmați de In_2O_3 , Tl_2O_3 și de oxizii metalelor din grupa scandiului, a lantanoidelor și de oxizii metalelor tranziționale *d* în starea de oxidare (I și II), cu excepția oxidului de zinc și câțiva oxizi în starea de oxidare (III) (v. tabelul 19.2). Dintre aceștia numai oxizii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase propriu-zise (Ca , Sr , Ba), oxidul de taliu (I) și La_2O_3 reacționează direct cu apa la rece, cu degajare de căldură, formînd hidroxizi de tip MOH , $\text{M}(\text{OH})_2$ respectiv $\text{M}(\text{OH})_3$. De exemplu:

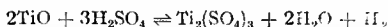


Toți ceilalți oxizi bazici ai metalelor de tip *p* și tranziționale nu reacționează cu apa la temperatura ordinară, dar sînt solubili în acizi minerali formînd săruri. În grupele principale, caracterul bazic al oxizilor crește cu numărul atomic al metalului, Cs_2O fiind practic cel mai bazic dintre oxizii alcalini, iar BaO dintre cei alcalino-pămîntoși. În perioade, caracterul bazic slăbește progresiv odată cu creșterea lui *Z*, astfel că Cs_2O are un caracter mai bazic decît BaO , Tl_2O_3 etc. La metalele tranziționale, caracterul aproape exclusiv bazic în stările de oxidare cele mai joase ale metalelor dintr-o serie (TiO , VO , CrO , MnO , FeO , CoO , NiO , Cu_2O) se accen-

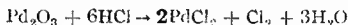
tuează spre funcția acidă, pe măsură ce crește starea de oxidare a unui metal dat. De exemplu :

VO	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅	
Bazic	Slab bazic	Amfoter	Amfoter (caracter acid)	
CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₂	CrO ₃	
Bazis	Amfoter	Amfoter	Acid	
MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Bazic	Slab bazic	Amfoter	Acid	Acid

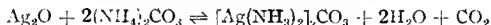
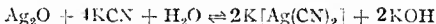
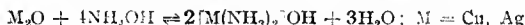
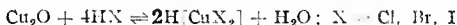
Oxizii bazici greu solubili în apă, în majoritate, se dizolvă în acizi minerali cu formare de săruri corespunzătoare. În particular, dizolvarea TiO este însoțită și de o reacție de oxido-reducere cu degajare de hidrogen :



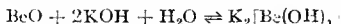
Trioxizii de diclement cu caracter bazic, cu excepția celor din grupa scandiului ușor solubili în acizi diluați, sînt mult mai stabili față de acizi. Astfel Ti₂O₃ se dizolvă numai în H₂SO₄, Nb₂O₃ numai în HF și apă regală, Rh₂O₃ fiind greu solubil chiar și în apa regală. La fel Pd₂O₃, greu solubil în HNO₃ și H₂SO₄, se dizolvă în HCl cu degajare de Cl₂ :



Suboxizii de cupru și argint, greu solubili în apă, se dizolvă în hidracizi, amoniac sau alte substanțe, în urma formării de combinații complexe :



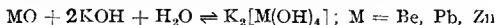
Oxizi cu caracter amfoter. Oxizii unor metale, mai ales în stări de oxidare intermediare cu proprietăți la limita dintre metale și nemetale, caracterizați de obicei prin structuri stratificate sau catenare, precum și de faptul că polarizarea ionului de oxigen O²⁻ de către ionul metalic este intermediară între aceste limite, se comportă amfoter, fiind solubili atât în acizi tari cît și în baze tari. De exemplu :



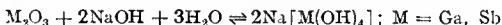
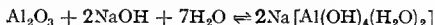
În general, caracterul amfoter variază în limite relativ mari, depinzînd în mod esențial de natura ionului metalic. Dintre oxizii metalelor de tip *s*, BeO și MgO, precum și majoritatea oxizilor metalelor de tip *p* au caracter vădit amfoter (v. tabelul 19.1). Printre aceștia se numără Al₂O₃, Ga₂O₃, GeO₂ și oxizii staniului (SnO, SnO₂), plumbului (PbO, PbO₂) și stibiului (Sb₂O₃, Sb₂O₅). Se observă că, la unele elemente de tip *p*, chiar oxizii în stările de oxidare maxime (GeO₂, SnO₂, PbO₂, Sb₂O₅)

au caracter amfoter. Greu solubili în apă, oxizii amfoteri se dizolvă ușor în acizi și hidroxizi alcalini. La solubilizarea în hidroxizi alcalini se constată unele particularități:

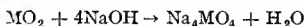
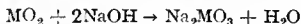
— Monoxizii de beriliu și de plumb se dizolvă în hidroxizi alcalini cu formare de tetrahidroxocombinații, SnO trece în hexahidroxocombinația corespunzătoare, în urma unei reacții de disproportionare:



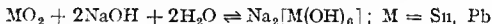
— Spre deosebire de oxidul de aluminiu, Al_2O_3 , care se solubilizează în hidroxizi alcalini cu formarea de complecși de tipul $\text{M}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, reacția pe baza căreia se prepară industrial alumina (*procedeul Bayer*), ceilalți trioxizi dimetalici (Ga_2O_3 , Sb_2O_3) se solubilizează cu formare de tetrahidroxocomplecși de tipul $\text{Na}[\text{M}(\text{OH})_4]$:



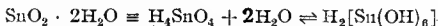
— Dioxizii de germaniu, staniu și plumb, topiți cu hidroxizi alcalini, se transformă în meta- sau ortosăruri ce corespund unor oxoacizi ipotetici de tipul H_2MO_3 respectiv H_4MO_4 , unde $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$:



Metastanații ($\text{M}_2^{\text{II}}\text{SnO}_3$) și metaplumbații ($\text{M}_2^{\text{II}}\text{PbO}_3$), sub acțiunea apei, se transformă în hexahidroxostanați ($\text{M}_2^{\text{II}}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$) respectiv hexahidroxoplumbați ($\text{M}_2^{\text{II}}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$) conform reacției globale:

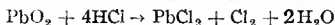
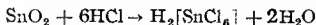
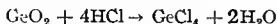


Multă vreme s-a crezut eronat că dioxizii de germaniu și de staniu hidratați, atunci când sunt preparați pe cale imedă, pot fi considerați ca oxoacizi:

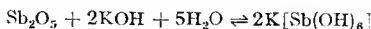
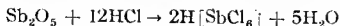


Vechea concepție era susținută și de faptul că aceste precipitate proaspăt preparate, în soluție apoasă, au reacție slab acidă. Literatură modernă, bazată pe fapte experimentale, contestă existența unor astfel de oxoacizi și demonstrează că în realitate, substanțele în cauză sînt aquaoxizi $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, capabile să reacționeze cu hidroxizii alcalini, spre a genera săruri ale unor oxoacizi ipotetici.

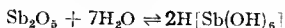
Reacțiile de dizolvare în acid clorhidric diferă de la un element la altul, în funcție de perioada din care face parte și de unele proprietăți caracteristice (oxidante în cazul PbO_2):



— Pentaoxidul de diantimoniu, Sb_2O_5 , preparat pe cale umedă, greu solubil în apă, se dizolvă în acizi minerali și hidroxizi alcalini cu formare de combinații complexe hexacoordinate, asemănător cu staniul:



Deși amfoter, precipitatele sale proaspăt preparate pe cale umedă conferă soluțiilor apoase o reacție slab acidă, fapt care a condus în trecut la concluzia că în acest produs ar predomina funcția acidă, fiind considerat ca anhidridă a acidului $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



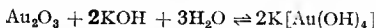
În realitate și în acest caz, este vorba de existența unui aquaoxid de tipul $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La metalele tranziționale *d*, se constată că o parte din oxizii lor în starea de oxidare (III) precum și toți oxizii de tip MO_2 și M_2O_3 prezintă caracter amfoter. Singurul monoxid al acestor elemente, care dovedește caracter amfoter, este oxidul de zinc, ZnO , comportarea sa față de acizi și hidroxizi minerali fiind analoagă cu a oxidului de beriliu.

— Dintre trioxizii dinmetalici care prezintă caracter amfoter, cel de tantal, Ta_2O_5 , nu poate fi izolat, deoarece este foarte oxidabil și se compune apa cu degajare de hidrogen, derivatul de mangan, Mn_2O_3 , disproporționează în mediu de acid sulfuric, iar cel de reniu, Re_2O_5 , de asemenea disproporționează în mediu alcalin, iar cu apa se oxidează ușor la dioxid de reniu. Restul oxizilor de tip M_2O_3 , respectiv de crom, fier și cobalt se dizolvă în acid clorhidric cu formare de triclорuri, cu excepția celui de cobalt care oxidează acidul clorhidric:



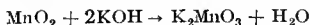
În exces de soluții concentrate de hidroxid de sodiu, Fe_2O_3 și Co_2O_3 se transformă în hexahidroxocomplecși: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ respectiv $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{OH})_6]$. În aceste condiții trioxidul de diaur, Au_2O_3 , se transformă în tetrahidroxocomplexul corespunzător:



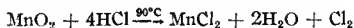
Majoritatea metalelor tranziționale *d*, din grupele IVB—VIIIB, formează dioxizi amfoteri ale căror proprietăți sînt influențate de natura metalului care îi generează. Dioxizii din grupa titanului reamintesc pe cei din grupa germaniului. Produsele preparate pe cale umedă, în special la titan și zirconiu, au fost considerate eronat ca oxoacizi de tip orto- H_4MO_4 sau meta- H_2MO_3 ; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$. În prezent se cunoaște că așa zișii acizi orto- sau metatitanic, respectiv zirconic, nu există, iar precipitatele obținute sînt aquaoxizi $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Aceștia prin topire cu hidroxizi alcalini se transformă în săruri corespunzătoare presupușilor acizi: metatitanați ($\text{M}_2^{IV}\text{TiO}_3$), ortotitanați ($\text{M}_2^{IV}\text{TiO}_4$) și metazirconați ($\text{M}_2^{IV}\text{ZrO}_3$).

Dioxizii elementelor din grupele VB—VIIIB, pentru care starea de oxidare (IV) este o stare intermediară, manifestă și unele proprietăți particulare. Astfel, pe cînd dioxizii de crom, CrO_2 , și de wolfram, WO_2

topiți cu hidroxizi alcalini se transformă în cromati ($M_2^{VI}CrO_4$) respectiv în wolframați ($M_2^{VI}WO_4$) cu oxidarea metalului la (VI), cel de mangan generează manganizi de tipul $M_2^{IV}Mn_nO_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 5, 7$), fără schimbarea stării de oxidare a manganului:



Din cauza caracterului oxidant, dioxidul de mangan se dizolvă în acid clorhidric cu degajare de clor:



— Pentaoxidii dimetalici ai elementelor din grupa vanadiului, în general amfoteri, manifestă totuși un slab caracter acid, care scade în grupă. În soluții apoase, V_2O_5 se comportă asemănător cu Sb_2O_5 , prezentînd o reacție slab acidă, fapt pentru care a fost considerat ca anhidridă vanadică. În realitate, acest oxid, ca de altfel și omologii săi sînt aquaoxizi de tip $M_2O_5 \cdot xH_2O$ ($M = V, Nb, Ta$) și nu oxoacizi (vanadic, niobic, tantalic) cum erau considerați în literatura veche. Topiți cu hidroxizi alcalini, ei se transformă în vanadați, niobați respectiv tantalai în forme orto-, meta- sau piro-

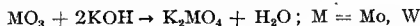
	<i>Vanadați</i>	<i>Niobați</i>	<i>Tantalai</i>
<i>Orto-</i>	$M_2^{IV}VO_4$	$M_2^{IV}NbO_4 \cdot xH_2O$	$M_2^{IV}TaO_4$
<i>Meta-</i>	$M_2^{IV}V_3O_9$	$(M^{IV}NbO_3)_n \cdot H_2O$	—
<i>Piro-</i>	$M_4^{IV}V_2O_7$	$M_4^{IV}Nb_2O_7$	$M_4^{IV}Ta_2O_7$

Oxizi cu caracter acid. Oxizii metalelor în stări de oxidare superioare, cu structuri moleculare în care ionii de oxigen, O^{2-} , sînt puternic polarizați de către ionii metalici, manifestă caracter acid. Dintre oxizii metalelor de tip *p*, numai Bi_2O_3 și în parte Sb_2O_5 se comportă ca oxizi acizi.

La metalele tranzitionale *d*, astfel de oxizi formează numai metalele din grupele *VI B* și *VIIB* precum și ruteniu și osmiu în stările de oxidare maxime. Dintre aceștia, reacționează cu apa numai trioxidul de crom și heptaoxizii de mangan, tehniciu și reniu, formînd oxoacizi neizolabili din soluție, cu excepția acidului pertehnetic, $HTcO_4$, cristale colorate în roșu-închis:

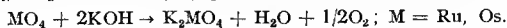


Caracterul acid al oxizilor greu solubili în apă (MoO_3 , WO_3) este atestat de reacția acestora cu hidroxizii alcalini:



cînd rezultă molibdați ($M_2^{VI}MoO_4$) respectiv wolframați ($M_2^{VI}WO_4$).

Tetraoxizii de ruteniu și osmiu (RuO_4 , OsO_4), solubili în apă fără reacție acidă, prin tratare cu hidroxizi alcalini se transformă în rutenai ($M_2^{VIII}RuO_4$) respectiv osmii ($M_2^{VIII}OsO_4$), cu degajare de oxigen:



Aquaoxizi. Unele metale din blocurile *p* și *d*, în stările de oxidare (II—VI), pot forma oxizi hidratați cu cantități variabile de apă, numiți *aquaoxizi*. De obicei, astfel de hidrați ai oxizilor se obțin cu ușurință prin hidroliza apoi a sărurilor de metale care manifestă proprietăți de acest gen, sau prin precipitarea cu hidroxizi sau carbonați alcalini. Multă vreme s-a crezut că precipitatele gelatinoase care se obțin ar fi hidroxizi ai metalelor respective, uneori chiar oxoacizi ($\text{Ge}(\text{OH})_4$ — acid ortogermanic, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ — acid ortotitanic etc.).

În realitate, aceste produse gelatinoase, așa cum o dovedesc spectrele RMN care arată că toți atomii de hidrogen sînt legați numai de molecule de apă, sînt oxizi hidratați, ce pot fi clasificați în:

- aquaoxizi de tipul $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Ti, Sb, Ta, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt}$;
- aquaoxizi de tipul $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Tc, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt}$;
- aquaoxizi de tipul $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Bi, V, Nb, Ta}$;
- aquaoxizi de tipul $\text{MO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$.

După caracterul acido-bazic ei pot fi: aquaoxizi bazici, amfoteri sau acizi (v. hidroxizii metalelor).

19.5. Răspîndirea oxizilor în natură

Un număr restrîns de oxizi se găsesc răspîndiți în natură, în cazul aluminului, staniului, titanului, manganului, fierului și uraniului constituind principalele surse de materii prime din care se extrag metalele respective.

Cel mai important dintre oxizii naturali este oxidul de aluminiu. Varietatea $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, denumită *corindon*, prezintă mai multe modificări polimorfe, cristaline, diferite colorate, utilizate ca pietre prețioase: *rubin* (roșu), *safir* (albastru), *topaz oriental* (galben), *ametist* (violet), *smaragd* (verde), *leucosafir* (incolor.). Varietatea neagră se utilizează ca șmirghel și la confecționarea pietrelor de polizor. Oxizii de aluminiu hidratați, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dintre care cei mai răspîndiți sînt *bauxita* și *diasporul*, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{AlO}(\text{OH})$, *hidrargilita*, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se constituie ca principalele materii prime din care se prepară alumina necesară obținerii aluminului pe cale electrolitică. *Casiterita* — SnO_2 este cel mai important mineral natural din care se extrage staniul metalic. În cantități mici se găsesc în natură și alți oxizi ai elementelor de tip *p* și anume: *masicotul* — PbO , *minitul* — Pb_3O_4 , *senarmontitul* și *valentinitul* — Sb_2O_3 și *oculul de bismut* — Bi_2O_3 .

Dintre oxizii metalelor tranziționale, cei mai răspîndiți sînt: *magnetita* — Fe_3O_4 , mineral de bază în extracția fierului, *hemalita* — Fe_2O_3 , pigment pentru vopsele și oxizii uraniului, *uraninitul* — UO_2 și *pechblendă* — U_3O_8 , principalele minerale din care se extrage uraniul. Deosebit interes prezintă și zăcămintele naturale de TiO_2 , care apar în 3 modificări cristaline: *rutil*, *anatasa* sau *brookit*, *badeleită* — ZrO_2 și oxizii de mangan: *manganozit* — MnO , *braunit* — Mn_2O_3 , *piroluzita* — MnO_2 și *hausmanitul* — Mn_3O_4 .

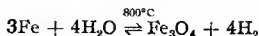
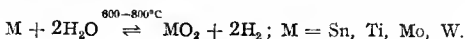
19.6. Metode de obținere

Principalele metode folosite pentru sinteza oxizilor metalici în diferite stări de oxidare, în funcție de natura metalului, pot fi clasificate în: metode de oxidarea metalelor, metode de deshidratare, descompunere termică sau prăjire a unor compuși, metode de hidroliză, de reducere a oxizilor superiori în oxizi inferiori sau invers, de oxidare a oxizilor inferiori la oxizi superiori.

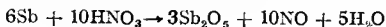
Metode de oxidare a metalelor. Un mare număr de oxizi se obțin prin oxidarea metalelor cu diferiți agenți cum sînt: oxigenul din aer, vaporii de apă, acidul azotic și oxidarea anodică.

Oxidarea la cald cu oxigenul din aer este cea mai simplă metodă și ea constă din încălzirea pulberilor metalice sau a metalelor topite în aer, la temperaturi determinate. În cazul metalelor care manifestă mai multe stări de oxidare, produsul final va corespunde stării celei mai stabile (SnO_2 , PbO , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CuO etc). Pe această cale se prepară industrial: PbO , SnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO , ZnO , CdO și HgO .

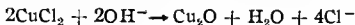
Oxidarea metalelor cu vaporii de apă la temperaturi ridicate, cînd rezultă ca produs secundar hidrogenul:



Oxidarea metalelor cu acid azotic se aplică metalelor care nu pot forma oxidul cel mai superior prin sinteză directă:



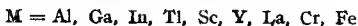
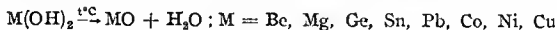
Oxidarea anodică a metalelor constă din electroliza unei soluții ce conține ioni de aceeași specie cu anodul confecționat din metalul al cărui oxid urmează a fi preparat. De exemplu, la electroliza unei soluții de CuCl_2 cu anod de cupru, rezultă Cu_2O :



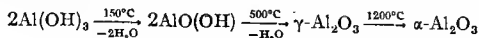
Electrolizînd o soluție de acid sulfuric cu anod de argint, se obține oxidul de argint (II), AgO .

Deshidratarea, descompunerea termică sau prăjirea unor sulfuri metalice. Numeroși oxizi se pot prepara prin încălzirea puternică a unor combinații metalice.

Deshidratarea hidroxizilor și oxihidroxizilor metalici la temperaturi determinate conduce la obținerea unor oxizi metalici puri:

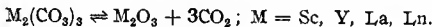
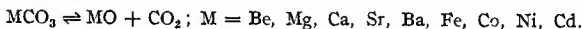


Pe această cale se obține industrial alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), etapă importantă a procedurii Bayer:



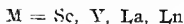
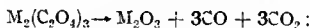
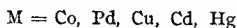
La noi în țară, astfel de reacții sînt utilizate în uzinele de la Oradea și Tulcea.

Descompunerea carbonaților la temperaturi cuprinse între $700\text{--}900^\circ\text{C}$:

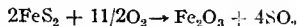
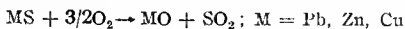


Procedeul se aplică la scară industrială, mai ales, în cazul preparării oxizilor de calciu și magneziu.

Descompunerea azotaților și oxalaților se practică în vederea obținerii unor oxizi foarte puri:

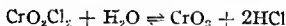


Prăjirea sulfurilor naturale are importanță industrială, deoarece furnizează simultan oxizi metalici și dioxid de sulf, materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric:

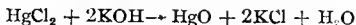
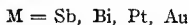
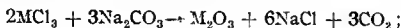


Hidroliza unor compuși metalici. Pentru obținerea unor metale se folosește hidroliza apoasă sau bazică.

Hidroliza apoasă prin fierbere a unor soluții de halogenuri sau oxihalogenuri se utilizează la scară industrială pentru sinteza TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 etc.:

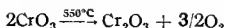


Hidroliza bazică la cald se folosește la prepararea unor oxizi ai metalelor cu potențiale de oxidare negative:

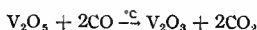
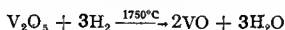
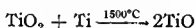


Obținerea unor oxizi inferiori din oxizi superiori. Oxizii superiori ai metalelor plurivalente pot fi reduși la oxizi inferiori pe mai multe căi:

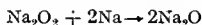
Disocierea termică a oxizilor superiori se utilizează la sinteza Cr_2O_3 , Cu_2O , CoO și PdO . De exemplu:



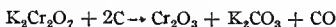
Reducerea termică a oxizilor superiori cu metal, hidrogen sau monoxid de carbon, metodă utilizată la obținerea TiO , VO , NbO etc:



Un caz particular îl constituie obținerea oxizilor alcalini (excepție Li_2O) prin reducerea peroxizilor, hidroxizilor, azotiților sau azotaților cu metalul corespunzător. De exemplu:



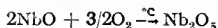
Reducerea termică a unor oxosăruri de metale în stări de oxidare superioară, cu carbon sau sulf. De exemplu:



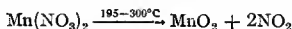
Reducerea electrolică a unor oxosăruri cu electrozi de platină. De exemplu, reducerea HReO_4 în mediu de H_2SO_4 concentrat, când rezultă pentaoxid de direniu, Re_2O_5 .

Obținerea unor oxizi superiori din oxizi inferiori. Se poate face în cazul metalelor plurivalente.

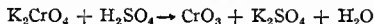
Oxidarea la cald cu aer a unor oxizi inferiori, metodă utilizată la prepararea SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Re_2O_5 etc.; de exemplu:



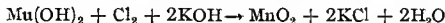
Calcinarea în aer a unor compuși în stări de oxidare inferioare se practică, mai ales, în cazul preparării dioxidului de mangan:



Tratarca sărurilor unor oxoacizi cu acizi minerali tari, cu aplicații în cazul preparării GeO_2 , Sb_2O_3 , CrO_3 și Mn_2O_7 . De exemplu:



Oxidarea unor compuși cu agenți oxidanți puternici în mediu alcalin se folosește cu succes la sinteza PbO_2 , Bi_2O_5 , MnO_2 , $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și RuO_4 . De exemplu:



Oxidarea anodică este o cale modernă de obținere a unor oxizi metalici valoroși, cum sînt PbO_2 , MnO_2 , $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Procedeu constă din electroлиза unor soluții alcaline cu conținut de ioni ai metalului respectiv, cu anod de platină.

19.7. Intrebuințări

Oxizii metalici au largi și importante aplicații în aproape toate domeniile industriale. În metalurgie, ei constituie principala materie primă din care se extrag majoritatea metalelor (Fe, Zn, Cu, Pb, Al etc.).

În cadrul proceselor pirometalurgice, oxidul de calciu are rolul de fondant la elaborarea zgurilor și de agent de desulfurare a aliajelor. Oxizii de titan, vanadiu, wolfram, molibden, mangan și alții se folosesc la prepararea feroaliajelor.

Oxizii cu temperaturi înalte de topire, cum sînt cei de beriliu, magneziu, titan și zirconiu, se folosesc în industria materialelor refractare, la confecționarea obiectelor rezistente la foc și variații de temperatură, cum sînt cărămizile refractare și antiacide, căptușelile pentru cuptoarele electrice, creuzete, nacele, tuburi, izolatori pentru bujii și filamente etc.

Unii oxizi se folosesc pentru fabricarea sticlelor speciale (optice), cum sînt cei de plumb și germaniu, alții în calitate de pigmenți pentru colorarea sticlelor. În prezența SnO_2 acestea devin lăptoase, MnO_2 le colorează în nuanțe de la verde la roz, oxidul de cupru în albastru, verde sau roșu-purpuriu, iar Cr_2O_3 și Fe_2O_3 participă la fabricarea rubinelor artificiale. De asemenea, unii oxizi metalici se folosesc fie pentru obținerea unor mase ceramice (porțelanuri) cu proprietăți speciale, fie pentru colorarea glazurilor și emailurilor. Un număr mare de oxizi metalici printre care se află V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , ZnO și alții sînt excelenți catalizatori ai unor procese chimice. De exemplu, V_2O_5 se remarcă în cataliza SO_2 la SO_3 (procedul de contact).

Cantități mari de oxid de calciu se utilizează în industria chimică la caustificarea sodei, la fabricarea carbidului, a zahărului, la deplasarea amoniacului din sărurile de amoniu, la fabricarea îngrășămintelor chimice, la sinteza cauciucului, în tăbăcărie, la absorbția unor gaze (CO_2 , SO_2 , Cl_2) și altele. În industria materialelor de construcții, cantități enorme de oxid de calciu se consumă pentru prepararea laptelui de var, a cimentului etc.

Oxizii cu duritate mare (BcO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ etc.) se folosesc la fabricarea abrazivilor, iar prin sinterizare, a cuțitelor de strung cu duritate comparabilă cu a oțelului vidiat.

Numeroși oxizi metalici se utilizează în industria pigmenților necesari în pictură, la prepararea vopselelor, la colorarea hirtiei și a maselor plastice etc. Între ei se remarcă TiO_2 — pigment alb, Cr_2O_3 — verde, Fe_2O_3 — roșu-brun, și alții.

În electronică și electrotehnică, de mare apreciere se bucură oxizii dubli, în particular feritele, folosite la fabricarea elementelor de memorie (benzi de magnetofon, calculatoare), a tranzistorilor, termistorilor, semiconductorilor, izolatorilor, condensatorilor etc. Dioxidul de mangan se utilizează ca depolarizant la fabricarea bateriilor, dioxidul de plumb la fabricarea plăcilor pentru acumulatele acide, oxidul de nichel (III) la fabricarea acumulatelelor alcaline, iar oxidul de cupru (I) ca redresor al curentului alternativ.

Unii oxizi (MgO , ZnO , HgO , Ag_2O) și-au găsit aplicații în medicină și cosmetică: oxidul de zinc ca pudră antiseptică, oxidul de mercur ca unguent oftalmologic, iar Ag_2O antiseptic.

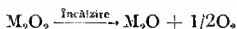
19.8. Peroxizi, superoxizi și ozonide metalice

În afară de compuşii în care oxigenul funcționează ca anion O^{2-} , oxizii, metalele mai pot forma cu oxigenul și alte specii de combinații, în care sînt prezenți anionii: O_2^{2-} — *peroxid*, O_2^- — *superoxid* și O_3^- — *ozonide*.

19.8.1. Peroxizi metalici

Compuși ai metalelor de tip s și în măsură mai mică ai unor metale tranziționale, peroxizii se evidențiază prin existența anionului O_2^{2-} , în care doi atomi de oxigen sînt legați covalent $[:\ddot{O} - \ddot{O}:]^{2-}$, respectiv prin gruparea caracteristică „oxo” $(-O-O-)^{2-}$.

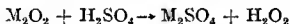
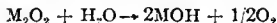
Metalele alcaline generează compuși de tipul M_2O_2 sau $M-O-O-M$, substanțe microcristaline, ionice, formate din ioni de M^+ și O_2^{2-} , care prezintă rețele cubice în cazul derivaților de potasiu și rubidiu. Cu excepția Li_2O_2 — de culoare albă, ceilalți sînt colorați în diferite nuanțe de galben. În general, sînt substanțe ușor fuzibile, cu puncte de topire situate între $460^\circ C$ (Na_2O_2) și $594^\circ C$ (Cs_2O_2). Stabilitatea termică variază cu caracterul electropozitiv al metalului. Astfel, pe cînd Li_2O_2 disociază la $198^\circ C$, ceilalți peroxizi alcalini se descompun, între $500-650^\circ C$, în oxid cu degajare de oxigen:



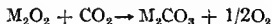
Spre deosebire de peroxizii de litiu și de sodiu, stabili în aer, derivații de potasiu, rubidiu și cesiu se oxidează rapid în contact cu aerul, chiar la temperatura ordinară, transformîndu-se în superoxizi MO_2 . Reacția are loc în amoniac lichid, chiar la $-50^\circ C$.

Peroxizii alcalini sînt agenți puternici oxidanți, atît în soluții cît și în stare uscată. Reacțiile de oxidare în contact cu sulful, cărbunele, pulbera de aluminiu, celuloza etc. sînt însoțite de flacără, uneori chiar de explozie. De asemenea, oxidează numeroase metale, în cazul fierului, acesta fiind trecut de către Na_2O_2 în starea de oxidare (VI), sub formă de anion FeO_4^{2-} .

Totuși, față de oxidanții energici cum ar fi $KMnO_4$, peroxizii alcalini se comportă ca reducători. În contact cu apa se transformă în hidroxizii corespunzători cu degajare de oxigen, iar sub acțiunea acizilor minerali diluați formează apă oxigenată și sărurile acestora:



Peroxizii alcalini au proprietatea de a reacționa cu dioxidul de carbon, cu degajare de oxigen:



Peroxizii de sodiu și potasiu, în funcție de condițiile de sinteză, pot separa cristalohidrați cum sînt: $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$; $K_2O_2 \cdot 2H_2O$ sau adueți cu apa oxigenată, ca de exemplu: $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$; $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$.

Metalele alcalino-pământoase, cu excepția beriliului, formează peroxizi de tipul MO_2 sau $\text{M} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \\ \text{O} \end{array}$, substanțe albe, incolore, cristalizate în rețele ionice

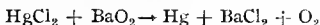
de tip CaC_2 , conținând ioni de M^{2+} și O_2^{2-} , în afară de peroxidul de bariu cu rețea hexagonală.

Dintre ei, peroxidul de magneziu nu se obține pur ci în amestec cu oxidul: $\text{MgO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. În aer sînt stabili la temperatura camerei peroxidul de bariu, cel mai stabil, putînd fi păstrat mai mulți ani fără a ceda oxigen. Prin încălzire se descompun în oxid și oxigen, la temperaturi cuprinse între 275°C (CaO_2) și 600°C (BaO_2). Greu solubili în apă, acești peroxizi sînt descompuși de acizii minerali cu eliberare de apă oxigenată:

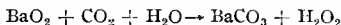


Peroxizii de calciu, stronțiu și bariu, în anumite condiții de sinteză, separă octahidrați $\text{MO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \sim [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{O}_2$ — pulberi albe strălucitoare, ori lamele sidefii strălucitoare în cazul derivatului de stronțiu, care prin încălzire ușoară se deshidratează.

Peroxizii elementelor alcalino-pământoase funcționează ca agenți oxidanți față de unele substanțe (carbon, sulf etc.) și ca reducători față de sărurile metalelor nobile. De exemplu:



În prezență de umiditate reacționează cu dioxidul de carbon, formînd apă oxigenată și carbonat:



Metalele tranzitionale au capacitate redusă de a forma peroxizi și anume:

— cuprul (I), argintul (I) și mercurul (I) generează peroxizi de tipul M_2O_2 , foarte nestabili, care la încălzire se descompun cu explozie:

— zincul (II), cadmiul (II), mercurul (II) și nichelul (II) formează peroxizi de tipul MO_2 . Dintre ei, peroxidul de zinc nu s-a izolat pur, cel de mercur apare în două forme: $\alpha\text{-HgO}_2$ — galben și $\beta\text{-HgO}_2$ — roșu-închis cu rețea conținînd lanțuri $-\text{Hg}-\text{O}-\text{O}-\text{Hg}-$ în zigzag, paralele cu axa c , nestabili care prin frecare sau încălzire se descompun cu explozie, iar $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — pulbere amorfă verde-cenușie, instabilă, greu solubilă în apă, are caracter oxidant:

— reniul (VI) și uraniul (VI) generează peroxizi de tipul MO_4 sau



, pulberi cristaline de culoare galben-roșietică respectiv alb-gălbui, care se topesc la 150°C respectiv 115°C (se descompune).

Întrebuințări. Dintre peroxizii alcalini, compusul cu sodiu fiind stabil, cel mai ieftin și ușor de obținut, este singurul care are utilizări practice. Industrial se folosește la sinteza apei oxigenate prin tratare cu acid sulfuric, decolorant al lemnului, oaselor, pieilor, fildeshului, părului, în industria textilă, în aparate respiratorii (pompieri, scafandri) și în încăperi închise (submariu, nave spațiale etc.) pentru reîmprospătarea aerului, fondant în amestec cu carbonat de sodiu în topiturile alcaline etc.

Dintre peroxizii alcalino-pământoși, cel mai important este peroxidul de bariu, folosit la sinteza apei oxigenate, albirea mătăsii, a fibrelor vegetale, paielei, catalizator de cracare, în aluminotermie, component al bombelor incendiare etc. Peroxizii de magneziu și de zinc se folosesc în medicină și cosmetică, primul ca antiseptic, cel de al doilea ca dezinfectant, dezodorant și astringent. Peroxidul de stronțiu se utilizează în pirotehnie ca traser, iar cel de uraniu la prepararea metalului.

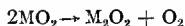
Metode de obținere. Metodele de sinteză ale peroxizilor de metale alcaline ușoare (litiu și sodiu) se deosebesc esențial de ale metalelor alcaline grele (potasiu, rubidiu și cesiu) și anume:

— peroxidul de litiu, Li_2O_2 , rezultă prin acțiunea apei oxigenate asupra unei soluții saturate de hidroxid de litiu la 95°C . Luerind la temperatura camerei, în mediu de alcool, se separă cristale mici incolore de $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

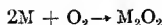
— peroxidul de sodiu, Na_2O_2 , industrial se obține prin oxidarea sodiului în aer uscat, în vase de aluminiu.

Prin tratarea unei soluții concentrate de hidroxid de sodiu cu etanol și apă oxigenată 30%, la 15°C , rezultă octahidratul $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — cristale incolore greu fuzibile. Același octahidrat se obține prin recristalizarea Na_2O_2 din apă cu gheață;

— peroxizii metalelor alcaline grele (K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2) se obțin prin încălzirea superoxizilor corespunzători la 600°C , în nacelă de aluminiu:



sau prin trecerea unui curent de oxigen printr-o soluție de amoniac lichid în care s-a dizolvat metalul alcalin corespunzător, la -50°C :



Tratând hidroxidul de potasiu cu apă oxigenată și evaporând soluția în vid pe acid sulfuric, la -10°C , se separă cristale albe de $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ higroscopice și foarte instabile peste -10°C ;

— peroxizii metalelor alcalino-pământoase propriu-zise se obțin sub formă de octahidrați, prin tratarea hidroxizilor corespunzători cu apă oxigenată 30%;



În cazul magneziului, pe această cale rezultă un amestec de peroxid și oxid: $\text{MgO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

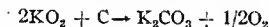
— peroxizii anhidri se obțin prin deshidratarea octahidraților. În particular, peroxidul de bariu anhidru, industrial, se obține prin încălzirea oxidului de bariu la $500-600^\circ\text{C}$, în atmosferă de oxigen:



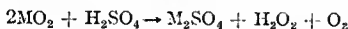
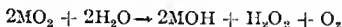
19.8.2. Superoxizii metalici

Compuși ai unor metale de tip s cu oxigenul, superoxizii se caracterizează prin prezența în structura lor a ionilor de tip O_2^- , constituiți din doi atomi de oxigen legați covalent printr-o legătură dublă, pe unul din atomi aflându-se un electron necuplat $[\cdot\ddot{O} = \ddot{O}]$; fapt care conferă anionului O_2^- proprietăți paramagnetice.

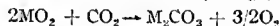
Metalele alcaline, cu excepția litiului, formează superoxizi de tip MO_2 , cu structură tetragonală de tip CaC_2 , rețelele fiind alcătuite din ioni de M^+ și O_2^- . Numai peroxidul de sodiu prezintă structură cubică, din cauza unor dezordini determinate de orientarea ionilor O_2^- și de volumul mai mic al ionilor de sodiu în raport cu cei de superoxid. Superoxizii alcalini sînt substanțe solide, cristalizate, foarte higroscopice, cu puncte de topire mai scăzute decît a peroxidizilor corespunzători, cuprinse între $380-432^\circ C$, colorate de la galben (NaO_2), portocaliu (KO_2 , RbO_2), la brun (CsO_2), culoarea intensificându-se odată cu numărul atomic și cu punctul de topire. La încălzire puternică disociază cu eliberare de oxigen, ei trecînd în oxizi mai săraci în oxigen. De exemplu, CsO_2 trece în $2CsO_2 \cdot Cs_2O_3$. Față de alte substanțe, se remarcă prin caracterul lor energie oxidant, uneori reacțiile de oxidare fiind însoțite de explozie. De exemplu:



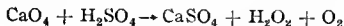
Reacționează violent cu apa și cu acizii minerali diluați, cu formare de apă oxigenată și oxigen:



Din atmosferă absorb dioxidul de carbon și degajă oxigen:



Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise (calciul, stronțitul și bariul) formează superoxizi de tip MO_2 , pulberi amorse de culoare galbenă, stabile la o slabă încălzire, dar care la o încălzire puternică se transformă în peroxizi. Acizii minerali diluați îi descompun cu formare de apă oxigenată și oxigen. De exemplu:



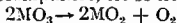
Întrebunări. Cel mai utilizat este superoxidul de sodiu, în calitate de agent puternic oxidant și de prășirea aerului din încăperile închise, aparate izolante etc.

Metode de obținere. Superoxizii alcalini se obțin prin tratarea peroxidizilor corespunzători cu un curent de oxigen, la $500^\circ C$ și presiune de 300 atmosfere. Cei de rubidiu și de cesiu se obțin și prin trecerea unui curent de oxigen printr-o soluție de amoniac lichid în care s-a dizolvat rubidiu sau cesiu la $30-50^\circ C$.

— Superoxizii alcalino-pămîntoși propriu-ziși rezultă prin tratarea octahidraților corespunzători cu apă oxigenată la cald.

19.8.3. Ozonide

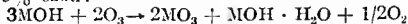
Elementele alcaline, cu excepția litiului, pot forma *ozonide*, de tip $M^+O_3^-$, substanțe ionice de culoare roșie-portocalie, paramagnetice, care conțin în structura lor ionul O_3^- cu un electron necuplat (fig. 19.7). Ele cristalizează în rețele de tipul azidelor MN_3 , iar stabilitatea lor, destul de precară, variază în funcție de numărul atomic al metalului. Cea mai stabilă este ozonida de cesiu, care se descompune în 28 de zile, la temperatura camerei. Prin descompunere, ele se transformă în superoxid și oxigen:



Ozonidele sînt extrem de reactive, în contact cu apa degajînd oxigen, reacția fiind foarte violentă și însoțită de luminescență. Cu acizii minerali se descompun degajînd oxigen:



Ozonidele se obțin prin tratarea hidroxizilor alcalini cu un amestec de oxigen și 8–9% ozon:



Se extrag cu amoniac lichid, iar după evaporare la sec rămîne un compus viu colorat.

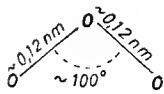


Fig. 19.7. Structura ionului O_3^- .

20. Hidroxizi metalici

Hidroxizii metalelor sînt compuși de tipul $M(OH)_n$, unde $n = 1-4$, care conțin una sau mai multe grupări $-OH$ legate de atomul unui metal, în funcție de starea de oxidare a acestuia. Legătura $M-OH$ poate fi ionică sau covalentă și ea este determinată de structura electronică a metalului dat, influențînd proprietățile hidroxidului. În linii generale, hidroxizii pot fi clasificați în: hidroxizi bazici, hidroxizi amfoteri, oxihidroxizi, hidroxocomplecși și oxoacizi. O clasificare riguroasă a lor, mai ales a celor de la limitele extreme între aceste grupe de hidroxizi, uneori este dificil de realizat. În acest sens, $Co(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Y(OH)_3$ și alții pot fi în egală măsură tratați ca hidroxizi bazici sau amfoteri. Totuși, în funcție de latura acidă sau bazică predominantă, de ușurința cu care se solubilizează în hidroxizi alcalini și de alți factori, s-au clasat într-o grupă sau alta. De altfel, aceste comportări sînt o consecință a faptului că variația proprietăților de la un element la altul se face în mod continuu, între elemente existînd o strînsă legătură de interdependență, însăși clasa de hidroxizi amfoteri tăciind legătura între substanțe cu caractere extreme, bazice sau acide. În tabelul 20.1 sînt trecuți hidroxizii metalelor din

Tabelul 20.1

Hidroxizii metalelor din blocurile s și p și caracterul acido-bazic.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA
LiOH	$Be(OH)_2^*$				
NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3^*$			
KOH	$Ca(OH)_2$	$Ga(OH)_3^*$	$GeO_2 \cdot xH_2O^*$ $Ge(OH)_2^*$		
RbOH	$Sr(OH)_2$	$In(OH)_3$	$SnO_2 \cdot xH_2O^*$ $Sn(OH)_2^*$	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O^*$ $Sb_2O_3 \cdot xH_2O^*$	
CsOH	$Ba(OH)_2$	$Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ $TlOH$	$Pb(OH)_2^*$	$Bi_2O_5 \cdot xH_2O^{**}$ $Bi(OH)_3$	$Po(OH)_2^*$

Hidroxizi bazici (nemarcate); * Hidroxizi amfoteri;

* * Axiomacizi cu caracter acid.

Hidroxizii de tip MOH sînt caracteristici metalelor alcaline, taliului (I) și argintului (I). În literatura veche au mai fost descriși și hidroxizii de cupru (I) și aur (I), respectiv $CuOH$ și $AuOH$. În prezent, s-a stabilit că ei nu există. Precipitatul galben ce rezultă la tratarea sărurilor de cupru (I) cu hidroxizi alcalini, considerat a fi $CuOH$

Hidroxizii bazici și amfoteri ai metalelor tranzitionale *d*.

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II B
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sc(OH) ₃ *	TiO ₂ ·xH ₂ O* Ti(OH) ₃ Ti(OH) ₂	VO ₂ ·xH ₂ O* V(OH) ₃ V(OH) ₂	Cr ₂ O ₃ ·3H ₂ O* Cr(OH) ₂	MnO(OH)* Mn(OH) ₂	Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O* Fe(OH) ₂	Co ₂ O ₃ ·xH ₂ O* Co(OH) ₂	Ni ₂ O ₃ ·H ₂ O Ni(OH) ₂	Cu(OH) ₂ *	Zn(OH) ₂ *
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Y(OH) ₃ *	ZrO ₂ ·xH ₂ O* Zr(OH) ₃ Zr(OH) ₂	Nb(OH) ₃ Nb(OH) ₂	Mo(OH) ₃ Mo(OH) ₂		RuO ₂ ·xH ₂ O* Ru ₂ O ₃ ·xH ₂ O* Ru(OH) ₂	RhO ₂ ·xH ₂ O* Rh ₂ O ₃ ·xH ₂ O* Rh(OH) ₂	PdO ₂ ·xH ₂ O* Pd ₂ O ₃ ·xH ₂ O* Pd(OH) ₂	AgOH*	Cd(OH) ₂
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
La(OH) ₃	HfO ₂ ·xH ₂ O* Hf(OH) ₂	Ta ₂ O ₃ ·xH ₂ O* Ta(OH) ₂			OsO ₂ ·xH ₂ O* Os(OH) ₂	IrO ₂ ·xH ₂ O* Ir ₂ O ₃ ·3H ₂ O*	PtO ₂ ·2H ₂ O* Pt ₂ O ₃ ·xH ₂ O* Pt(OH) ₂	Au(OH) ₃ *	

Hidroxizi bazici (nemarcată); *) Hidroxizi amfoteri.

În realitate este un oxid de cupru (I), Cu₂O, care în funcție de apa conținută este colorat în galben (Cu₂O coloidal), sau roșu (Cu₂O roșcat), astfel că la cupru, singurul hidroxid bine definit este Cu(OH)₂. În ce privește AgOH, el nu a putut fi izolat deoarece există numai la temperaturi scăzute (—50°C), un precipitat alb care absoarbe CO₂ din aer și prezintă caracter amfoter.

Hidroxizii de tip M(OH)₂ sînt generați de metalele din grupele IIA, IIB (excepție Hg), cuprul și majoritatea metalelor tranzitionale *d* în stare de oxidare (II). La mercur, deși în literatura mai veche este descris un hidroxid Hg(OH)₂ cu caracter amfoter, el nu poate fi luat în considerare, deoarece este atât de instabil, încît se descompune spontan în HgO și apă, neputînd fi izolat. Totuși HgO fiind puțin solubil în apă, soluția sa apoasă prezintă o slabă reacție bazică.

Hidroxizii de tip M(OH)₃ se întîlnesc la metalele din grupele IIIA (excepție Tl), IIB, la bismut (III) și la elementele 4f. Restul metalelor de tip *p* și *d* formează aquaoxizi de tip M₂O₃ · xH₂O, unde M = Tl, Sb, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ir, Pt, sau oxihidroxizi de tip MO(OH). De aceea, așa-zii hidroxizi, cum erau descriși Ti(OH)₃, Sb(OH)₃, Cr(OH)₃, Fe(OH)₃ etc., nu există ca atare, deși se folosesc adesea astfel de formulări improprii pentru produsele gelatinoase, aquaoxizi de tipul M₂O₃ · xH₂O, cu caracter amfoter, rezultate prin tratarea sărurilor ce conțin ioni metalici corespunzători, cu hidroxizi alcalini.

Hidroxizii de tip M(OH)₄, care în literatura veche erau tratați ca oxoacizi ai unor metale în starea de oxidare (IV), s-au dovedit a fi de asemenea aquaoxizi (oxizi hidratate) de tipul MO₂ · xH₂O, unde M = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf etc.

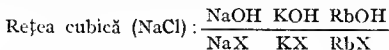
20.1. Hidroxizi bazici

În această categorie se situează hidroxizii metalelor din blocul s (excepție Be), hidroxizii de talii (I), bismut (III), precum și cei ai metalelor tranziționale *d* în stările de oxidare (II) și (III), cu unele excepții ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Au}(\text{OH})_3$ etc.).

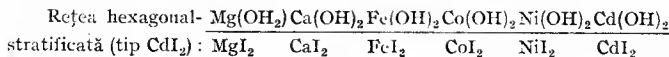
Hidroxizii bazici solubili în apă se caracterizează prin aceea că ioni-zează conform reacției:



Structură. Structural, hidroxizii bazici, așa cum era de așteptat, au unele asemănări cu halogenurile metalelor corespunzătoare. De exemplu, hidroxizii alcalini la temperaturi ridicate (în apropierea punctelor de topire) au structuri cubice (tip NaCl) analoage halogenurilor de tip MX:



De asemenea, hidroxizii unor metale în starea de oxidare (II) posedă structuri similare cu ale dihalogenurilor acestora:



Asemănările la care ne referim sînt limitate, între ele existînd diferențe semnificative. Așa se explică de ce, hidroxizii alcalini, substanțe dimorfe, la temperatura ordinară preferă rețelele ortorombice stabile, iar dihidroxizii cu structură stratificată diferă de dihalogenurile corespunzătoare prin modul de împachetare al grupelor —OH .

Rețelele fundamentale în care cristalizează hidroxizii bazici sînt fie ionice constituite din ioni M^{n+} și OH^- , fie rețele stratificate, cu sau fără legături de hidrogen între planuri.

Rețelele ionice tipice, în care ionul OH^- are o simetrie sferică sau mai scăzută, sînt proprii metalelor alcaline (excepție Li), lantanului și lantanoidelor.

Hidroxizii de sodiu, potasiu și rubidiu sînt dimorfi, la temperatura ordinară cristalizînd în rețele ortorombice (tip TII), stabile. În cadrul lor, metalul alcalin este coordonat octaedric, avînd 5 vecini OH^- mai apropiați (0,24 nm), situați în colțurile unui octaedru regulat și doi vecini OH^- la distanță mai mare (0,37 nm). În apropierea punctelor de topire, structura lor devine cubică (tip NaCl). Hidroxidul de cesiu, CsOH , prezintă o singură structură și anume cubică (tip CsCl).

Hidroxidul de lantan, $\text{La}(\text{OH})_3$ și trihidroxizii unor lantanoides (Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) cristalizează în rețele ionice hexagonale (tip UCl_3), întocmai ca triclourile corespunzătoare acestor metale, în cadrul cărora fiecare ion metalic este înconjurat de 9 ioni de OH^- , iar fiecare ion OH^- de trei ioni de M^{3+} .

Rețelele stratificate, în care ionul OH^- are simetrie cilindrică, sînt adoptate de hidroxidul de litiu și de unii dihidroxizi metalici (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cd). Hidroxidul de litiu, LiOH , prezintă o rețea tetragonală

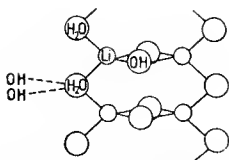


Fig. 20.1. Rețeaua cristalină a hidroxidului de litiu hidratat ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

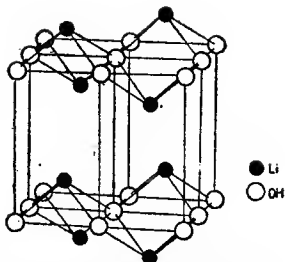
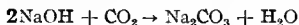


Fig. 20.2. Rețeaua cristalină a hidroxidului de litiu anhidru (LiOH).

stratificată, în care fiecare ion de Li^+ este înconjurat tetraedric de 4 ioni OH^- . La rândul lor, fiecare grupare OH^- este legată pe de o parte de 4 ioni de Li^+ , iar pe de alta, de 4 ioni OH^- din stratul următor (fig. 20.1). În rețeaua de LiOH anhidru (fig. 20.2), nu există legături de hidrogen, spre deosebire de monohidratul său, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, care are legături de hidrogen între straturi. Ceilalți hidroxizi din această grupă: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ și $\text{Cd}(\text{OH})_2$ au structură hexagonal-stratificată de tip *brucit* — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ natural, analoagă cu rețeaua CdI_2 . În cadrul acestor rețele, fiecare ion metalic este înconjurat octaedric de 6 ioni OH^- . Totodată, fiecare ion OH^- este înconjurat de 3 ioni de metal din propriul strat și de 3 grupe OH^- din stratul adiacent (v. fig. 6.28), între straturi fiind legături de hidrogen și forțe van der Waals.

Din soluții apoase, hidroxizii de stronțiu și bariu separă octahidrați: $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — cristale tetragonale, incolore, izomorfe.

Proprietăți. Hidroxizii metalelor alcaline (tabelul 20.3) sînt bazele cele mai puternice, acest caracter crescînd în grupă cu numărul atomic al metalului, hidroxidul de cesiu, CsOH , fiind cel mai bazic hidroxid (se exceptează FrOH radioactiv). Substanțe albe, opace și foarte higroscopice, hidroxizii alcalini sînt ușor solubili în apă și alcool, cu degajare mare de căldură de hidratare, în soluții apoase, ca de altfel și în topitură, fiind total disociați în ioni de M^+ și OH^- . Din aer absorb cu ușurință vaporii de apă și CO_2 , carbonatîndu-se:



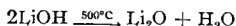
Deosebit de termostabili, la temperaturi ridicate se volatilizează. Hidroxizii alcalini sînt caustici și atacă pielea, hîrtia, țesăturile textile și reacționează cu numeroase elemente (Cl_2 , S, P, Fe, Mg, Al etc).

Hidroxidul de litiu se deosebește, în unele privințe, de omologii săi și se aseamănă cu hidroxidul elementului situat în diagonală, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Principali hidroxizi ai metalelor din blocurile s și p.

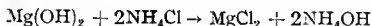
Hidroxidul	Structură, aspect, culoare	Densitatea, g/cm ³	Punctul de topire, °C	Solubilitatea, g/100 g H ₂ O la 20°C	Hidroxidul	Structură, aspect, culoare	Densitatea, g/cm ³	Punctul de topire, °C	Solubilitatea, g/100 g H ₂ O la 20°C
LiOH	Tetragonală, stratificată, albă, higroscopic	1,43	473	13	Mg(OH) ₂	Hexagonală (CdI ₂), incolor-albă	2,38	350	2·10 ⁻³
NaOH	Ortorombică (TiI) sau cubică (NaCl), albă, deliquescent	2,13	318,4	108	Ca(OH) ₂	Hexagonală (brucit), incolor-albă	2,34	580	0,1
KOH	Ortorombică (TiI) sau cubică (NaCl), albă, deliquescent	2,04	404	113	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	Tetragonală, incoloră	3,62	375	0,7
RbOH	Ortorombică (TiI) sau cubică (NaCl), albă, deliquescent	3,20	301	195	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Tetragonală,	4,49	78	3,4
CsOH	Cubică (CsCl), albă, foarte deliquescent	3,67	272,3	390	In(OH) ₃	Precipitat alb gelatinos			
TiOH	Cristale aciculare, galbenă-deschis		Se descompune la 139°C	Ușor solubil în apă	Bi(OH) ₃	Pulbere amorfă,	4,36	Se descompune la 415°C	

Pe lângă faptul că în grupă toți ceilalți hidroxizi sînt mai puternici decît el, în apă are o solubilitate mai redusă, iar în alcool este greu solubil. Prin încălzire, întotdeauna ca hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase, se deshidratează trecînd în oxid:

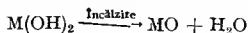


Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase (v. tabelul 20.3), cu excepția $\text{Be}(\text{OH})_2$ amfoter, au bazicități mai atenuate decît a celor alcalini, bazicități care cresc în grupă, de asemenea, cu numărul atomic și scad în perioade, de la grupa IA spre grupa VIA. Altfel spus, caracterul bazic crește în grupa IIA de la $\text{Mg}(\text{OH})_2$, slab bazic și fără proprietăți amfotere, la $\text{Ba}(\text{OH})_2$, cea mai puternică bază din grupă, urmînd după hidroxizii alcalini. Pulberi albe deliquescente sau cristale incolore în cazul $\text{Mg}(\text{OH})_2$ și $\text{Ca}(\text{OH})_2$, acești dihidroxizi au solubilități mai mici, în comparație cu ale hidroxizilor alcalini. De altfel, în apă solubilitatea lor crește în același sens cu bazicitatea, de la $\text{Mg}(\text{OH})_2$ greu solubil, la $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puțin solubil, pînă la $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foarte ușor solubil. Compușii de stronțiu și bariu au proprietatea de a separa cristalohidrați cu 8 molecule de apă: $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

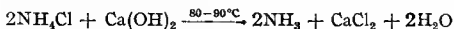
Hidroxidul de magneziu, ușor solubil în acizi minerali, se dizolvă chiar și în săruri de amoniu:



Hidroxizii de calciu, stronțiu și bariu se carbonatează ușor, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ fiind un reactiv foarte sensibil pentru dioxidul de carbon. Prin încălzire, toți hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase se deshidratează trecînd în oxizi:



Hidroxizii de calciu, stronțiu și bariu, la cald, deplasează amoniacul din sărurile de amoniu. De exemplu :

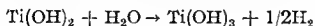


Sub acțiunea radiațiilor catodice, hidroxidul de bariu prezintă fosforescență galbenă-portocalie.

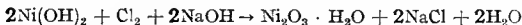
Metalele din blocul *p* formează un număr restrâns de hidroxizi bazici și auume : $\text{In}(\text{OH})_3$, TlOH și $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Hidroxidul de indiu, $\text{In}(\text{OH})_3$, precipitat alb-gelatinos, greu solubil în apă și ușor solubil în acizi, spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, este greu solubil în hidroxizi alcalini, iar prin calcinare se transformă în In_2O_3 . După cum s-a menționat, taliul formează un singur hidroxid veritabil, TlOH , sub formă de cristale galbene, solubile în apă și alcool, cu caracter bazic comparabil cu al hidroxizilor alcalini. Asemănător cu aceștia, se carbonatează ușor sub acțiunea CO_2 din aer, atacă sticla și porțelanul. Singurul hidroxid cu caracter bazic din grupa VA este $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — substanță pulverulentă amorfă, albă, greu solubilă în apă și hidroxizi alcalini, solubilă în acizi și clorură de amoniu. Prin fierbere, precipitatul de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ se transformă în oxihidroxid, $\text{BiO}(\text{OH})$ — pulbere galbenă, greu solubilă în apă, care prin încălzire la 100°C trece în oxid.

Metalele tranziționale *d* formează hidroxizi bazici în stările de oxidare joase (II), iar cele de la începutul seriilor, respectiv din grupele IIIB—VB, și în starea de oxidare (III). Spre deosebire de hidroxizii puternic bazici ai metalelor din blocul *s*, aceștia sînt substanțe greu solubile în apă, ușor solubile în acizi minerali și foarte variat colorate, mai ales în culori închise. Prin calcinare se transformă în oxizii corespunzători.

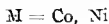
Aproape toate metalele tranziționale din grupele IVB—VIIIB formează hidroxizi bazici de tip $\text{M}(\text{OH})_2$. Dintre aceștia, dihidroxizii de titan, vanadiu, crom, mangan și fier se evidențiază prin faptul că în aer se oxidează ușor, dihidroxidul de titan, chiar în prezența apei, cu degajare de hidrogen, avînd un pronunțat caracter reducător :



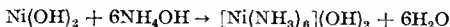
De asemenea, dihidroxidul de mangan, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, se oxidează ușor la temperatura camerei, trecînd în oxihidroxid, $\text{MnO}(\text{OH})$, iar prin încălzire în mediu alcalin se transformă în dioxid, MnO_2 . Hidroxidul de fier (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, alb-gălbui, se oxidează foarte repede în prezența aerului, trecînd în aquaoxidul $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, roșu-brun. Spre deosebire de aceștia, dihidroxizii de cobalt și de nichel, stabili în aer, se oxidează numai sub acțiunea unor agenți oxidanți în mediu alcalin :



În prezența sărurilor de amoniu, dihidroxizii de cobalt și nichel se solubilizează, cu formare de ammine complexe :

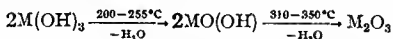


Hidroxidul de nichel se dizolvă numai în hidroxid de amoniu :

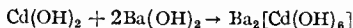


Totodată, metalele tranzitionale din grupele IIIB—VIB formează și hidroxizi bazici de tip $\text{M}(\text{OH})_3$. În grupa scandiului, caracterul bazic crește de la $\text{Sc}(\text{OH})_3$ amfoter, la $\text{La}(\text{OH})_3$ — bază puternică, $\text{Y}(\text{OH})_3$ prezentînd caracter intermediar între cel bazic și amfoter, funcția bazică fiind mai pronunțată decât a hidroxidului de aluminiu. Trihidroxizii de ytriu și lantan absorb dioxidul de carbon din aer și deplasează amoniacul din sărurile de amoniu. Hidroxidul de lantan are și proprietatea de a absorbi iodul, dînd o colorație albastră întocmai ca anidonul. Lantanoidele formează trihidroxizi, $\text{Ln}(\text{OH})_3$, asemănători cu ai elementelor din grupa scandiului, la care se observă o variație inversă a caracterului bazic cu creșterea numărului atomic Z , astfel că ultimii trihidroxizi, respectiv cei de yterbiu și lutețiu, sînt anfoteri. În același sens variază și solubilitățile lor, în general reduse.

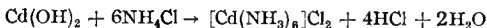
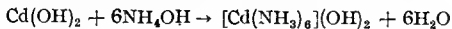
Celelalte metale tranzitionale d formează trihidroxizi puțin importanți. Dintre aceștia $\text{Ti}(\text{OH})_3$, $\text{V}(\text{OH})_3$ și $\text{Mo}(\text{OH})_3$, de asemenea greu solubili în apă și hidroxizi alcalini, dar ușor solubili în acizi, se oxidează în timp scurt cu oxigenul din aer, trihidroxidul de molibden putînd descompune apa cu degajare de hidrogen. La încălzire, trihidroxizii se transformă în oxihidroxizi, compuși intermediari între oxizi și hidroxizi, iar prin calcinare trec în trioxizi dimetalici :



Singurul metal din grupele IB și IIB, capabil să formeze un hidroxid cu caracter bazic, este cadmiul. Bază de tărie mijlocie, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ este considerat, de unii autori, amfoter, deoarece are funcția acidă mai slabă decât hidroxidul de zinc, fiind solubil la cald în baze puternice :



Greu solubil în apă, hidroxidul de cadmiu se dizolvă în hidroxid de amoniu și săruri de amoniu la temperatura obișnuită, iar prin diluare sau la fierbere, reprecipită hidroxidul de cadmiu :



Aquaoxizi de tip $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cu caracter bazic. O serie de metale, printre care taliiu, tantal, reniu și cele de la sfîrșitul triadelor din grupa VIIIB (Ni, Pd, Pt), prin tratarea soluțiilor sărurilor lor cu baze, formează aquaoxizi de tip $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Multă vreme, unii dintre ei au fost descriși ca trihidroxizi ai metalelor respective. După unele păreri mai recente, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ nu ar exista, produsul gelatinos rezultat la precipitare fiind trioxid de ditaliu $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Aquaoxidul de nichel (III), $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim 2\text{NiO}(\text{OH})$, care prezintă 3 modifi cații cristaline hexagonal-stratificate, se obține prin oxidarea anodică a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, reacție pe care se bazează funcționarea acumulateoarelor alcaline de tip Edison.

Obținerea hidroxizilor bazici. Spre deosebire de hidroxizii de magneziu și mangan, întâlniți în natură, ceilalți hidroxizi bazici se obțin prin diferite metode de sinteză.

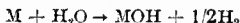
Minerale de hidroxizi metalici cu caracter bazic. Singurele minerale de hidroxizi bazici existente în natură sint cele din grupa brucitului și cuprind:

— *brucitul*, $Mg(OH)_2$, o varietate fibroasă asemănătoare cu talcul, alb-incoloră;

— *pirocroitul*, $Mn(OH)_2$, foițe cristaline albe, oxidabile în contact cu aerul.

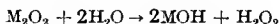
Metode de preparare. Hidroxizii bazici ai metalelor alcaline se pot obține pe mai multe căi:

— *Acțiunea metalului alcalin (M) asupra apei la rece:*



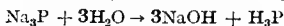
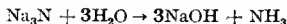
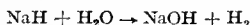
Dacă în cazul litiului reacția este puțin energetică, începînd cu sodiul ea crește în intensitate, căldura degajată conducînd la topirea metalului care plutește la suprafață și la aprinderea hidrogenului degajat. Metoda, fiind costisitoare, se utilizează în laborator sau în cazuri rare care implică obținerea unor hidroxizi foarte puri.

— *Acțiunea compușilor oxigenați (oxizi, peroxizi, superoxizi) asupra apei la rece:*

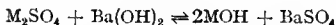
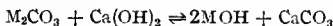


Pe această cale se prepară și hidroxidul de talin (I): $Tl_2O + H_2O \rightarrow 2TlOH$. Metoda este, de asemenea, costisitoare și se utilizează în cazuri speciale.

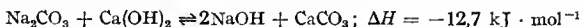
— Hidroxizii alcalini rezultă și prin *hidroliza hidrurilor, azoturilor și fosfurilor elementelor alcaline*:



— *Reacția de dublu schimb* între o sare a unui metal alcaliu și un hidroxid alcalino-pământos:



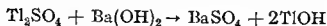
Un caz particular îl constituie *procedeu caustificării*, cel mai vechi procedeu de obținere industrială a hidroxidului de sodiu pe baza reacției dintre carbonatul de sodiu și laptele de var:



Leșiile obținute după separarea carbonatului de calciu se concentrează prin evaporare și produsul obținut se topește și se toarnă în butoaie. În prezent acest procedeu, mare consumator de energie termică, se utilizează mai ales pentru valorificarea soluțiilor secundare ce conțin carbonat de sodiu,

el fiind înlocuit cu procedeul electrolitic. La noi în țară procedeul se aplică în cadrul uzinelor de la Uioara și Govora.

Pe această cale se prepară și hidroxizii de rubidiu, cesiu și taliiu, când se pleacă de la sulfatii respectivi care se tratează cu Ba(OH)_2 :

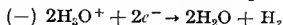
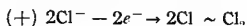


— *Procedeul electrolitic* este cel mai utilizat, în prezent stînd la baza preparării uriașelor cantități de hidroxizi de sodiu și potasiu, ce se consumă pe plan mondial. El constă din electroliza soluțiilor apoase concentrate de NaCl respectiv KCl și se caracterizează prin faptul că este mai simplu, utilizează complet materia primă, iar produsele obținute au un înalt grad de puritate. În schimb este mare consumator de energie electrică (2840–3915 kWh/t Cl_2). Operația se efectuează în electrolizoare cu diafragmă sau cu catod de mercur. În electrolizoarele cu diafragmă (fig. 20.3), formate din catod de fier și anod de cărbunc separați de o diafragmă de azbest, au loc următoarele reacții:

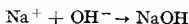
— în soluție apoasă NaCl și H_2O disociază:



— prin electroliză, la electrozi se degajă clor și hidrogen:



Totalată în jurul catodului se formează NaOH :



În cazul electrolizoarelor cu catod de mercur, la catod se descarcă numai ionii de Na^+ , la un potențial mai scăzut decît cel normal (fig. 20.4):

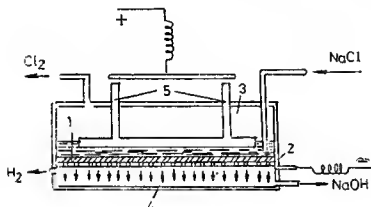
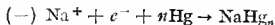


Fig. 20.3. Secțiune printr-o celulă electrolitică cu diafragmă utilizată la prepararea hidroxidului de sodiu:

1 — diafragmă; 2 — catod de fier; 3 — spațiu anodic; 4 — spațiu catodic; 5 — anodi de grafit

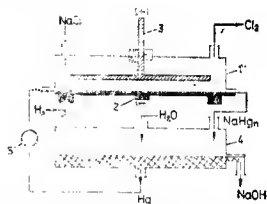


Fig. 20.4. Secțiune printr-o celulă electrolitică cu catod de mercur, utilizată la prepararea hidroxidului de sodiu:

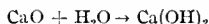
1 — electrolizor; 2 — catod de mercur; 3 — anod de grafit; 4 — reactor de descompunere a amalgamului; 5 — elevator.

În aceste condiții, ionii de H^+ nu se descarcă pe mercur. Ulterior, amalgamul lichid se descompune cu apă, rezultând soluții concentrate de hidroxid de sodiu, hidrogen și mercur, care se recirculă în instalație:



În prezent cea mai mare cantitate de NaOH se obține prin procedee electrolitice, producția mondială ajungînd la 37,2 milioane tone pe an. Procedeu a cîștigat în importanță și prin faptul că simultan rezultă clor. Acesta din subprodus a devenit produs principal, mărind creșterea producției de NaOH peste limitele de consum. La noi în țară procedeul cu catod de mercur se aplică la Uzinele chimice Tîrda, Combinatele chimice din Tîrnăveni, Borzești și Rîmniceu-Vîlcea, iar procedeul cu diafragmă se aplică la Borzești.

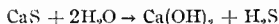
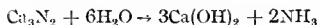
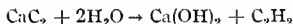
Hidroxizii bazei ai metalelor alcalino-pămîntoase se prepară, în principal, prin tratarea oxidurilor cu apă. Pe această cale se produc la scară industrială cantități enorme de hidroxid de calciu:



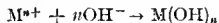
Reacția este puternic exotermă și poartă denumirea de *slingerea varului*. Hidroxidul de calciu fiind puțin solubil în apă, produsul obținut (*laptele de var*) constă dintr-o suspensie fină de hidroxid nedizolvat într-o soluție saturată de hidroxid de calciu. Asemănător se sintetizează și hidroxizii de stronțiu și de bariu.

Hidroxizii elementelor alcalino-pămîntoase rezultă și prin hidroliza hidrurilor, carburilor, siliciurilor, azoturilor, fosfurilor sau sulfurilor acestor elemente.

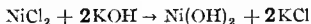
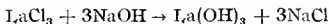
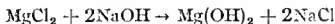
De exemplu:



Hidroxizii bazei greu solubili în apă se obțin prin tratarea soluțiilor apoase de săruri solubile (halogenuri, azotați, sulfați) ale metalelor respective cu hidroxizi alcalini:



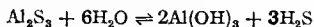
De exemplu:



20.2. Hidroxizi amfoteri

Hidroxizii amfoteri sînt substanțe cu caracter slab bazic și slab acid, care nu pot forma săruri decît cu acizii tari. De aceea, sărurile lor cu acizii slabi cum sînt sulfurile, carbonații, acetații, cianurile și altele nu pot exista

în soluții apoase, deoarece hidrolizează instantaneu, separînd hidroxidul și acidul de la care derivă. De exemplu :



Singurul metal din blocul s, capabil să formeze un hidroxid amfoter, este beriliul. În schimb, metalele din blocul p manifestă această capacitate în toate stările de oxidare, cu unele excepții (In(III), Tl(I, III), Bi(III)). De asemenea, îutilnim astfel de compuși la metalele tranzitionale din blocul d, în stările de oxidare (III), (IV), uneori chiar și (V), la metalele din grupa cuprului în stările de oxidare reprezentative (Cu(II), Ag(I), Au(III)), iar dintre cele din grupa IIB, la zinc. Spre deosebire de majoritatea lantanoidelor ale căror hidroxizi sînt bazici, ultimele două elemente din grupă, yterbiul și lutețiul, generează hidroxizi cu caracter amfoter.

Structură. Rețelele cristaline ale hidroxizilor amfoteri se caracterizează prin tetra- sau hexacoordinare a atomilor metalici cu grupe comune de OH, între care se stabilesc legături O—H ... O. Cele mai reprezentative structuri sînt date de următorii hidroxizi amfoteri :

— Hidroxidul de beriliu, $\text{Be}(\text{OH})_2$ — substanță dimorfă avînd o modificare α -hexagonală, metastabilă și una β -rombică, stabilă, asemănătoare cu ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

— Hidroxidul de ziuc, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — compus polimorf cu 5 modificări cristaline (α , β , γ , δ , ϵ), dintre care forma ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ortorombică, este cea mai stabilă. Această rețea, o versiune distorsionată a diamantului, este constituită din tetraedre de $\text{Zn}(\text{OH})_4$, care au colțuri comune cu alte grupe similare, în care fiecare atom de zinc este legat de alți 4 atomi de zinc prin grupe OH. La rîndul lor, fiecare grupare OH este înconjurată tetradric de doi atomi de zinc și de două grupări OH, între care se stabilesc legături de hidrogen.

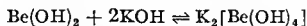
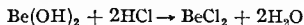
— Hidroxidul de aluminiu, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — substanță cristalină cu structură monoclin-stratificată de tip hidrargilită (v. fig. 6.27), constituită din straturi alternative de $\text{Al}(\text{OH})_3$ unite între ele prin legături de hidrogen.

— Hidroxidul de scandiu, $\text{Sc}(\text{OH})_3$ — substanță cu rețea cubică de tip ReO_3 , distorsionată (fig. 6.8), este formată din octaedre de $\text{M}(\text{OH})_6$, între grupele OH existînd legături de hidrogen.

Proprietăți. Caracterul amfoter al hidroxizilor variază în limite largi depinzînd în mod esențial de natura ionului metalic. Substanțele de acest gen sînt greu solubile în apă, dar ușor solubile în acizi tari, cu formare de săruri corespunzătoare, și în hidroxizi alcalini, care le transformă în tetrahidroxido- $[\text{M}(\text{OH})_4]^{2-}$ sau hexahidroxocombinații complexe $[\text{M}(\text{OH})_6]^{3-}$, solubile. După starea de oxidare a metalelor, hidroxizii amfoteri pot fi clasificați în : dihidroxizi, $\text{M}(\text{OH})_2$, trihidroxizi, $\text{M}(\text{OH})_3$ și aquaoxizi de tipul : $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ și $\text{MO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Printre puținele metale capabile să formeze dihidroxizi se află beriliul, germaniul, staniul, plumbul, cuprul și zincul, în general, metalele tranzitionale d propriu-zise nefiînd apte să genereze astfel de combinații în starea de oxidare (II).

— Hidroxidul de beriliu, $\text{Be}(\text{OH})_2$ — precipitat alb-gelatinos, amorf sau cristalin, este greu solubil în apă și ușor solubil în acizi și hidroxizi alcalini și nu absoarbe dioxidul de carbon din aer :



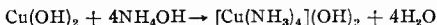
Berilații, $\text{M}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$, se separă din soluții alcoolice, deoarece în soluții apoase hidrolizează foarte ușor. Spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, el se dizolvă în soluții apoase de carbonat de amoniu.

— Dihidroxizii de germaniu, staniu și plumb, precipitate gelatinoase sau pulberi amorse, se comportă asemănător față de apă, acizi și baze tari. În particular, hidroxidul de plumb, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, se remarcă prin faptul că funcționează ca o bază mai slabă decât hidroxidul de magneziu și mai puternică decât hidroxizii de beriliu sau zinc.

— Singurul hidroxid bine definit al cuprului este $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — substanță cu caracter slab amfoter, greu solubilă în apă și ușor solubilă în acizi tari și hidroxizi alcalini :

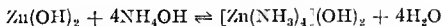


Deosebit de valoroasă este proprietatea sa de a se dizolva în hidroxid de amoniu, cind rezultă o amină complexă denumită *licoarea lui Schweizer* :



Soluție de culoare albastră, această substanță dizolvă celuloza, hidroceluloza și nitroceluloza, găsindu-și aplicații la scară industrială în procesul de preparare a mătăsii artificiale.

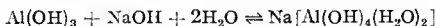
— Hidroxidul de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — precipitat ușor de filtrat, amorf sau cristalin, cu proprietăți uet amfotere, greu solubil în apă, se dizolvă în hidroxizi alcalini, formind tri- și tetrahidroxoziciucați, precum și în amoniac trecind într-o tetraamină asemănătoare cu a cuprului :



De asemenea, este solubil în săruri de amoniu.

Un număr restrins de metale, printre care se află : aluminiul, galiul, scandiul, ytriul și aurul generează trihidroxizi amfoteri. Aceștia li se adaugă și cei de yterbiu și lutetiu din cadrul lantanoidelor.

— Hidroxidul de aluminiu, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -- gel amorf, voluminos sau cristale dimorfe (α și γ), greu solubil în apă, are proprietăți net amfotere, fiind solubil în acizi tari și hidroxizi sau carbonați alcalini. Prin solubilizare în hidroxizi alcalini, trece în diaquatetrahidroxoaluminat solubil :

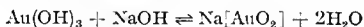
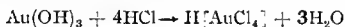


Reacția se bucură de mult interes, constituind o etapă importantă a *procedului Bayer* de preparare pe cale industrială a aluminei.

— Hidroxidul de galiu, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — gel amorf, amfoter, ale cărui proprietăți acide sînt mai pronunțate decît cele bazice, este greu solubil în acizi tari și hidroxizi alcalini, în cazul celor din urmă formînd tetrahidroxocomplecși de tipul $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ denumiți *galați*. Spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, se poate solubiliza în hidroxid de amoniu.

— Hidroxidul de scandiu, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, se deosebește de omologii săi bazici din grupa IIIB, prin proprietăți amfotere comparabile cu ale hidroxidului de aluminiu, fiind greu solubil în apă, ușor solubil în acizi tari și hidroxizi alcalini. Tratat cu hidroxid de sodiu concentrat, trece în $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$, iar cu hidroxidul sau carbonatul de amoniu, formează cationi complecși de tipul $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

— Hidroxidul de aur, $\text{Au}(\text{OH})_3$ — compus amfoter, al cărui caracter acid este mai pronunțat decît cel bazic, greu solubil în apă, se dizolvă în acizi minerali și hidroxizi alcalini:



Aquaoxizi cu caracter amfoter. După cum s-a arătat, majoritatea metalelor din blocurile *p* și *d*, în stările de oxidare (III) și (IV), nu formează hidroxizi veritabili, ci aquaoxizi de tip $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, cu caracter amfoter.

Aquaoxizii de tip $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sînt caracteristici pentru: stibiu, crom, mangan, fier, cobalt, tantal și unele metale platinice (Ru, Rh, Ir) în starea de oxidare (III). Substanțe gelatinoase și voluminoase cu conținut variabil de apă, aquaoxizii sînt mai degrabă coloizi care rețin apa prin absorbție. Greu solubili în apă, ei se dizolvă în acizi tari și hidroxizi alcalini, iar prin fierbere, unii dintre ei se transformă în oxihidroxizi de tipul $\text{MO}(\text{OH})$.

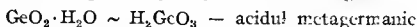
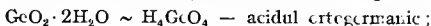
Prin tratarea cu soluții de hidroxizi alcalini, aquaoxidul de crom, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, proaspăt precipitat se transformă în tetra- sau hexahidroxocromiți de tipul $\text{M}^3[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ sau $\text{M}^3_2[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, destul de nestabili, care prin fierbere sau diluare cu apă reprecipită aquaoxidul.

Reacțiile de precipitare a sărurilor de fier (III) cu hidroxizi alcalini sau de amoniu, cele de hidroliză prin fierbere a soluțiilor apoase de fier (III), precum și cele de oxidare a soluțiilor de fier (II) în mediu acid conduc întotdeauna la precipitarea aquaoxidului $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ și nu a trihidroxidului de fier cum se credea cronat în trecut. Acesta, prin solubilizare în hidroxid de stronțiu sau de bariu, trece în hexahidroxoferați de tipul $\text{M}^2_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

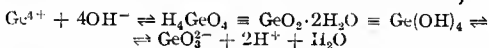
Aquaoxizii amfoteri de ruteniu, rodiiu și iridiu în stare de oxidare (III), proaspăt preparați, se prezintă tot sub forma unor geluri cu proprietăți comune acestei clase, fiind solubili în acizi tari și hidroxizi alcalini.

Numeroase metale de tip *p* și *d*, în starea de oxidare (IV), dau naștere la aquaoxizi amfoteri de tip $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Re}$, metalele platinice. Proaspăt precipitați și dioxizii hidratați se prezintă sub forma unor precipitate gelatinoase, cu conținut variabil de apă, solubile în acizi minerali și hidroxizi alcalini, dintre care unii ca oxoacizi ai metalelor respective. Astfel, deoarece soluțiile apoase ale dio-

xidului de germaniu proaspăt preparat au reacție slab acidă, multă vreme s-a crezut eronat, că hidrații acestora ar corespunde unor oxoacizi:



Conform datelor din literatura mai veche, aquaoxidul de germaniu, $\text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prin dizolvare în apă, ar forma soluții coloidale analoage cu cele ale gelului de silice, care, avînd caracter amfoter, în funcție de pH-ul soluției, ar disocia într-un sens sau altul conform ecuației:



Asemănător, prin tratarea soluțiilor ce conțin săruri de staniu (IV) cu hidroxizi alcalini, se aprecia că rezultă acidul α -stanic (ortostanic), $\text{Sn}(\text{OH})_4 \sim \text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, care prin încălzire ușoară ar trece în acid β -stanic (metastanic), $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n \sim (\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$. Conform acestor concepții și produșii albi, gelatinoși, rezultați la precipitarea sărurilor de titan (IV) și zirconiu (IV) cu hidroxizi alcalini ar fi oxoacizii: $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim \text{H}_4\text{TiO}_4$ acidul orto- sau α -titanic; $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim \text{H}_4\text{ZrO}_4$ acidul orto- sau α -zirconic; care prin fierbere îndelungată ar trece în oxoacizii: H_2TiO_3 meta- sau β -titanic respectiv H_2ZrO_3 meta- sau β -zirconic.

Cercetările fizico-chimice moderne, în special spectrele RMN, au infirmat existența în soluție a acestor oxoacizi de germaniu, staniu, titan și zirconiu, arătînd că, deoarece toți atomii de hidrogen sînt legați numai de moleculele de apă, aceste produse de reacție nu sînt altceva decît hidrați (aquaoxizi), cu un conținut variabil de molecule de apă.

În mod analog se comportă și aquaoxizii celorlalte elemente în starea de oxidare (IV). În particular, vanadiul (IV) este reprezentat de un oxihidroxid de tip $\text{VO}(\text{OH})_2$ cel mai studiat dintre hidroxizii vanadiului. Se găsește din sărurile de vanadil (IV), prin hidroliză sau prin tratare cu bază, sub formă de precipitat alb-cenușiu care devine roz la încălzire. Greu solubil în apă, se dizolvă ușor în acizi minerali și hidroxizi alcalini, cu formare de vanadați ușor solubili.

De asemenea, dioxizii hidratați ai metalelor platinice, cu excepția celor de ruteniu și osmiu, manifestă caracter amfoter, fiind solubili în acizi și baze. Dealtfel, unii dintre ei au fost descriși în literatura veche ca tetrahidroxizi: $\text{Rh}(\text{OH})_4$, $\text{Ir}(\text{OH})_4$, $\text{Pd}(\text{OH})_4$ și $\text{Pt}(\text{OH})_4$.

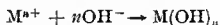
Un caz aparte îl constituie aquaoxidul unui metal în stare de oxidare înaltă (V). Este vorba de aquaoxidul stibinului — $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, obținut prin hidroliza soluțiilor acide de SbCl_5 , greu solubil în apă, care înroșește hîrtia de turnesol, fiind totuși un gel amfoter.

Obținerea hidroxizilor amfoteri. Cu excepția hidroxidului de aluminiu și galiu, majoritatea hidroxizilor amfoteri se prepară cu ajutorul unor metode specifice.

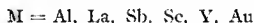
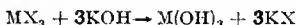
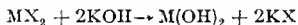
Mineruri de hidroxizi amfoteri. Singurul hidroxid metallic amfoter răspîndit în natură este *hidrargilitul*, $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$, care conține amestecuri izomorfe de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ și intră în compoziția bauxitelor, principala materie primă care stă la baza metalurgiei aluminiului și a numeroase produse ceramice.

Se cunosc și alte minerale în care aluminiul formează oxihidroxizi (v. oxihidroxizi).

Metode de preparare. Metoda cea mai generală de preparare a hidroxizilor amfoteri constă din precipitarea ionilor metalici, M^{n+} , din soluții ce conțin săruri solubile cu hidroxizi alcalini:



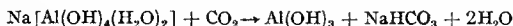
Pe această cale se obțin majoritatea hidroxizilor amfoteri:



Un caz particular îl constituie obținerea aluminei după *procedul Bayer*. Mineralul cu conținut apreciabil de aluminiu, *bauxita* $AlO(OH)$, se tratează în autoclave la $244^\circ C$, și 33 atmosfere, cu soluții de $NaOH$ 40%:

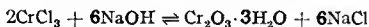
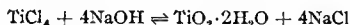


Soluția de hidroxoaluminat de sodiu, după filtrarea nămolului roșu, se diluează cu apă sau se tratează cu un curent de CO_2 pentru precipitarea $Al(OH)_3$:

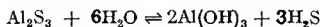
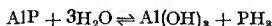
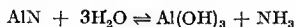
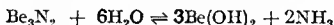
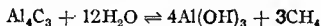
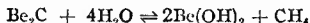


După uscare $Al(OH)_3$ se calcinează la $1200^\circ C$, transformându-se în alumina $\alpha-Al_2O_3$. Procedenul se aplică la noi în țară, la uzinele de la Oradea și Tulcea.

Oxizii hidratați cu caracter amfoter ai metalelor, în stări de oxidare (III—V), se obțin prin hidroliza cu apă sau tratare cu hidroxizi alcalini a sărurilor lor. De exemplu:



De asemenea, ei se obțin, în cazul beriliului și aluminiului, și prin hidroliza carburilor (Be_2C și Al_4C_3), azoturilor (Be_3N_2 , AlN), fosfurilor (Be_3P_2 , AlP) și sulfurilor (Al_2S_3) etc. De exemplu:



20.3. Oxihidroxizi

Un număr restrins de metale în starea de oxidare (III), printre care se află Al, Ga, Bi, Sc, Y, La, Ln, Cr, Mn, Fe, Co, Ni și Au, formează compuși intermediari între oxizi și hidroxizi de tip $\text{MO}(\text{OH})$, denumiți *oxihidroxizi*. Structural, oxihidroxizii cristalini pot fi clasificați în:

Oxihidroxizi de tip $\alpha\text{-MO}(\text{OH})$, din care fac parte $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ — *diasporul* și $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ — *goethita* (limonita). Aceștia cristalizează în rețele rombighe, constituite din atomi de oxigen împachetați compact hexagonal, care conțin în unele goluri octaedrice atomi de metal (Al, Fe). Totodată, atomii de oxigen din colțurile MO_6 sînt comuni mai multor octaedre, iar între perechile de atomi de oxigen se află legături de hidrogen. $\text{GaO}(\text{OH})$ are structură analoagă cu diasporul.

Oxihidroxizi de tip $\gamma\text{-MO}(\text{OH})$, din care fac parte: $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ — *boehmita* și $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ — *lepidocrocita*. Rețelele rombighe ale acestor oxihidroxizi sînt constituite din octaedre MO_6 deformate, legate între ele sub formă de lanțuri paralele unite prin muchiile octaedrelor în rețele duble, continue, paralele, astfel încît o grupare OH dintr-un plan corespunde cu gruparea OH din planul următor cu care se află în contact. Aceste rețele plane duble sînt unite prin legături slabe de hidrogen în formă de șiruri continue în zigzag.

Structură de tip manganit — $\text{MnO}(\text{OH})$, cu rețea monoclinică înrudită cu diasporul. În cadrul acesteia, manganul este înconjurat octaedric și distorsionat de șase atomi de oxigen neechivalenți, dintre care patru atomi de oxigen sînt mai apropiați, iar doi mai îndepărtați. Toți atomii de oxigen sînt uniți prin legături de hidrogen ($\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$).

Structură de tip HClO_2 , cu rețea stratificată asemănătoare cu CdI_2 și $\text{Mg}(\text{OH})_2$, în care straturile formate din atomi de oxigen împachetați compact se suprapun astfel încît cei dintr-un strat corespundător cu cei din stratul următor, straturile fiind unite prin legături de hidrogen.

În natură se găsesc o serie de oxihidroxizi de aluminiu, fier și mangan și anume:

Diasporul, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ — de culoare galben-brun, alb sau violet-deschis, cenușiu-verzui, cu luciu sticlos. La noi în țară se găsește la Pădurea Craiului, Rencet și Munții Pietreasa;

Goethitul sau *limonita*, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ — de culoare galben-brun. La noi în țară se găsește în munții Poiana Ruscă (Ghelar și Teliuc);

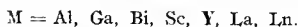
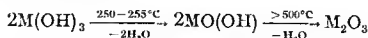
Boehmita, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ — de culoare alb-galben;

Lepidocrocitul, $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ — roșu-închis pînă la negru, apare împreună cu limonita în minereurile de fier.

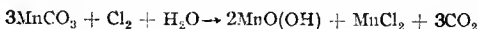
Manganitul, $\text{MnO}(\text{OH})$ — negru cu luciu semimetalic, răspîndit la Răzcare.

Diasporul și boehmita, de asemenea, sînt componente ale bauxitelor, avînd importanță în industria aluminiului.

Sintetic, majoritatea oxihidroxizilor se obțin prin deshidratarea trihidroxizilor corespunzători, peste o anumită temperatură rezultând trioxizi de dimetal:

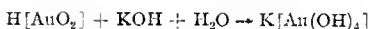
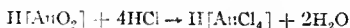


Spre deosebire de aceștia, oxihidroxidul de mangan rezultă prin oxidarea unor compuși ai săi, în starea de oxidare (II), cu clor:



De asemenea, în cazul nichelului există un oxid hidratat, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, care, de fapt, este un oxihidroxid $\rightarrow NiO(OH)$. El se obține prin oxidarea anodică a $Ni(OH)_2$ în mediu alcalin, reacția pe care se bazează funcționarea acumulatorului Edison (v. 3.5. *Acumulatoare*). Instabil, el se transformă ușor în $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$, dacă se află în mediu apos, chiar la temperatura camerei.

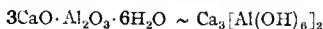
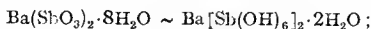
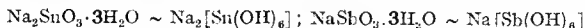
Prin uscarea $Au(OH)_3$ în vid, pe P_4O_{10} , se obține $Au_2O_3 \cdot H_2O \sim 2H[AuO_2]$ un oxihidroxid pulverulent cu caracter amfoter, solubil în acizi și hidroxizi concentrați:



Cu excepția $BiO(OH)$, $MnO(OH)$ și $NiO(OH)$ care au caracter bazic, ceilalți oxihidroxizi sunt amfoteri. Vanadiul (IV) și molibdenul (V) pot forma și alte tipuri de oxihidroxizi: $VO(OH)_2$ respectiv $MO(OH)_3$, substanțe amfotere solubile în acizi și exces de hidroxizi alcalini.

20.4. Hidroxizi complecși

Prin tratarea hidroxizilor, aq.oxizilor sau oxihidroxizilor amfoteri ai metalelor cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini sau prin reacții în topitură, se obțin hidroxizi complecși, tetra- sau hexacoordinați. Numărul lor este mare și multă vreme au fost descriși ca oxosăruri hidratate sau ca oxizi micșii hidratați, fiind cu greu recunoscuți ca hidroxocomplecși. De exemplu:



Tetrahidroxocomplecși. Dihidroxizii amfoteri de beriliu, plumb, cobalt, cupru și zinc, în exces de hidroxizi alcalini, se transformă în tetrahidroxocomplecși de tipul $M_2^{II}[M^{II}(OH)_4]$; $M^{II} = Be, Pb, Co, Cu, Zn$, care pot fi izolați din soluție prin adăugare de alcool. Dihidroxidul de cadmiu, $Cd(OH)_2$, deși este o bază de tărie mijlocie, prin tratare cu soluții concentrate de

hidroxid de sodiu trece într-un compus analog cu cel de zinc: $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ izolabil din mediu alcoolic sub forma unor ace cristaline.

Trihidroxizii, oxihidroxizii sau aquaoxizii corespunzători, amfoteri, de galiu, stibiu, crom și aur, în condiții similare se separă, de asemenea, tetrahidroxocuplecși de forma: $\text{M}^\text{IV}[\text{M}^\text{IV}(\text{OH})_4]$; $\text{M}^\text{IV} = \text{Ga}, \text{Sb}, \text{Cr}, \text{Au}$. În particular, hidroxidul de aluminiu prin dizolvare în hidroxizi alcalini trece în diaquatetrahidroxocaluminat: $\text{M}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$. Se menționează că derivații de galiu prezintă caracter reducător.

Hexahidroxocomplecși. Hidroxizii, aquaoxizii sau oxihidroxizii unor metale tranziționalele *d* în starea de oxidare (III), în reacție cu hidroxizii alcalini, se transformă în hexahidroxocomplecși de forma: $\text{M}^\text{III}[\text{M}^\text{III}(\text{OH})_6]$; $\text{M}^\text{III} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$, izolabili din mediu alcoolic. Pe această cale au fost preparați derivații de sodiu și potasiu la crom, mangan, fier și cobalt. Prin tratare cu hidroxizi de stronțiu sau de bariu, compuși amfoteri de aluminiu, crom și fier se transformă în hexahidroxocomplecși de forma: $\text{M}^\text{III}[\text{M}(\text{OH})_6]_2$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$ și $\text{M}^\text{II} = \text{Sr}, \text{Ba}$. Asemănător reacționează și dihidroxizii de cobalt, zinc și cadmiu, când rezultă compuși de forma: $\text{M}^\text{II}[\text{M}(\text{OH})_6]$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ și $\text{M}^\text{II} = \text{Sr}, \text{Ba}$. Prin tratare cu hidroxizi alcalini, aquaoxizii de staniu (IV), plumb (IV) și stibiu (V) se transformă în hexahidroxocomplecși de forma: $\text{M}^\text{IV}[\text{M}(\text{OH})_6]$; $\text{M} = \text{Sn}$ (IV), Pb (IV), respectiv $\text{M}^\text{V}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

20.5. Oxoacizi și oxoanioni

Spre deosebire de elementele nemetale care pot forma oxoacizi izolați în stare cristalină ($\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{P}(\text{OH})_3$ etc.), metalele din blocurile *p* și *d* nu au această capacitate, deși în literatura veche, produsele de hidroliză ale metalelor din grupele IV–VIA și *B* au fost descrise ca oxoacizi (germanic — H_4GeO_4 , titanic — H_4TiO_4 , zirconic — H_4ZrO_4 , niobic — H_4NbO_4 etc.). În prezent este bine stabilit că așa-ziiși oxoacizi nu sînt altceva decît aquaoxizi de tip: $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{MO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, care prin tratare cu hidroxizi alcalini se transformă în oxosăruri, corespunzătoare oxoacizilor ipotetici descriși de literatura mai veche (tabelul 20.4). Printre puținii oxoacizi ai metalelor tranziționale *d*, identificați în soluție, dar neizolabili se numără acidul cromic, H_2CrO_4 , acidul permanganic, HMnO_4 și acidul perrenic, HReO_4 , precum și acidul pertchetic, HTeO_4 , singurul oxoacid de acest gen, izolabil sub formă de cristale roșii higroscopice, rezultați prin tratarea oxizilor corespunzători cu apă:



20.6. Întrebuințări

Hidroxizii metalici sînt materii prime deosebit de valoroase, cu largi aplicații în întreaga economie. Dintre hidroxizii bazici, hidroxidul de sodiu se folosește, pe plan mondial, în cantități enorme, în industria aluminei,

Principalele oxosăruri conținând oxoanioni ai unor metale
de tip p și d.

Tipuri de oxoacizi ipotetici, sau neizo- tabili	Tipuri de oxoanioni	Tipuri de oxosăruri	Denumirea oxosărurilor
$H_4M^{IV}O_6 \sim$ $M(OH)_4$	GeO_4^{4-} TiO_4^{4-} ZrO_4^{4-}	$M_2^I GeO_4$; $M_2^{II} GeO_4$ $M_2^I TiO_4$; $M_2^{II} TiO_4$ $M_2^I ZrO_4$; $M_2^{II} ZrO_4$	Ortogermați Ortotitanați Ortozirconați
$H_2M^{IV}O_3 \sim$ $MO(OH)_2$	GeO_3^{2-} TiO_3^{2-} ZrO_3^{2-}	$M_2^I GeO_3$; $M^{II} GeO_3$ $M_2^I TiO_3$; $M^{II} TiO_3$ $M_2^I ZrO_3$; $M^{II} ZrO_3$	Metagermați Metatitanați Metazirconați
$H_3M^{VO}_4 \sim$ $MO(OH)_3$	VO_4^{3-} NbO_4^{3-} TaO_4^{3-}	$M_3^I VO_4$; $M_3^{II} (VO_4)_2$ $M_3^I NbO_4$; $M_3^{II} (NbO_4)_2$ $M_3^I TaO_4$	Ortovanadați Ortoniobați Ortotantalati
$HM^{VO}_3 \sim$ $MO_2(OH)$	VO_3^- NbO_3^- TaO_3^-	$M_3^I V_3O_9$ $(M^I NbO_3)_n \cdot xH_2O$ $(M^I TaO_3)_n$	Trimetavanadați Polimetaniobați Polimetotantalati
$H_4M^{VO}_7 \sim$ $M_2O_3(OH)_4$	$V_2O_7^{4-}$ $Nb_2O_7^{4-}$ $Ta_2O_7^{4-}$	$M_4^I V_2O_7$ $M_4^I Nb_2O_7$ $M_4^{II} Ta_2O_7$	Pirovanadați Pironiobați Pirotalantati
$H_2MO_4 \sim$ $MO_2(OH)_2$	CrO_4^{2-} MoO_4^{2-} WO_4^{2-}	$M_2^I CrO_4$; $M^{II} CrO_4$ $M_2^I MoO_4$; $M^{II} MoO_4$ $M_2^I WO_4$; $M^{II} WO_4$	Cromați Molibdați Wolframați
$HMO_4 \sim$ $MO_3(OH)$	MnO_4^- TcO_4^- ReO_4^-	$M^I MnO_4$; $M^{II} (MnO_4)_2$ $M^I TcO_4$ $M^I ReO_4$	Permanganati Pertehnetati Perrenati

$M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4$ etc.; $M^{II} = Mg, Cu, Sr, Ba, Pb, Zn$ etc.

la fabricarea săpunului, hîrtiei, celulozei, mătăsii artificiale, la merccerizare, la fabricarea coloranților și a unor produse farmaceutice, la rafinarea uleiurilor vegetale și minerale, la uscarea gazelor, la prepararea unor compuși organici și anorganici etc.

Hidroxidul de potasiu (potasa caustică), de asemenea, are largi utilizări în fabricarea săpunurilor speciale (moi), a permanganatului de potasiu, la dezagregarea minereurilor de crom, la uscarea gazelor și absorbția CO_2 , în acumulatorii alcalini și la sinteza unor compuși din chimia organică și anorganică.

Hidroxidul de calciu (laptele de var) este baza cea mai ieftină care ocupă un loc de prima mărime în industria construcțiilor, în special la prepararea mortarului în amestec cu nisip, la fabricarea carbonatului de

sodiu prin procedeul caustificării, în industria zahărului, în tăbăcărie, la prepararea soluțiilor bordeleze pentru stropirea viilor etc.

Dintre ceilalți hidroxizi bazici, hidroxidul de litiu se utilizează ca electrolit pentru acumulatele cu capacitate mare electrică și în calitate de revelator fotografic. Hidroxidul de magneziu constituie materia primă pentru obținerea magneziului metalic și a carbonatului de magneziu. Totodată el este utilizat în industria sticlei, a unor pietre prețioase artificiale, a unor produse refractare, la prepararea cimentului Sorel, precum și la rafinarea zahărului ori la limpezirea apelor în cazanele alimentare. Hidroxidul de stronțiu, de asemenea, are unele aplicații importante la ameliorarea unor proprietăți sicative ale uleiurilor utilizate în pictură, ca stabilizator al maselor plastice viulice și la rafinarea zahărului. Hidroxidul de bariu, fiind cea mai puternică bază după hidroxizii alcalini este și un reactiv deosebit de sensibil pentru dioxidul de carbon.

Hidroxizii bazici sau amfoteri greu solubili în apă se constituie ca excelente materii prime care stau la baza preparării prin deshidratare a oxizilor metalici, și prin reducerea acestora a metalelor respective, precum și a principalilor compuși anorganici prin tratare cu acizi, hidroxizi sau carbonați alcalini. Dintre hidroxizii amfoteri cel mai important este cel de aluminiu, materie primă pentru obținerea aluminei ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), iar prin electroliză a aluminiului metalic, precum și pentru prepararea spinelilor. Având proprietăți absorbante, hidroxidul de aluminiu se utilizează în vopșitorie, la prepararea unor lacuri colorate greu solubile, în analiza cromatografică. Proprietăți absorbante au și alți compuși din această grupă. De exemplu $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ absoarbe unele gaze (hidrogen, azot), coloranți și cationi ai metalelor în starea de oxidare (II), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ absoarbe H_2S și arsenul etc.

Un loc important îl ocupă hidroxidul de cupru, materie primă pentru prepararea reactivului cunoscut sub denumirea de *licoarea lui Schweitzer*, utilizat la dizolvarea celulozei, hidrocelulozei și nitrocelulozei, în procesul de fabricare a mătăsii artificiale.

Unii hidroxizi, oxihidroxizi sau oxizi hidratați se folosesc ca pigmenți anorganici. Acesta este cazul $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pulverulent, cunoscut sub numele de *albastru de Brème* sau oxihidroxizilor de fier și crom $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ — *goethită galbenă* și $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ — *lepidocrocita* roșie-brună, $\text{CrO}(\text{OH})$ — verde. De asemenea, $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ are proprietatea să absoarbă unii coloranți cum ar fi violetul sau roșul de alizarină S, formind lacuri precum și hidrosol de aur, când rezultă așa-zisa *purpură a lui Cassius*.

21. Sulfuri metalice

Pe cale directă sau indirectă, sulfurul, element cu electronegativitate pronunțată (2,5), formează cu metalele, în condiții bine determinate, numeroase sulfuri și alți compuși derivați, în care natura legăturilor M—S este mai covalentă decât a celor M—O, sulfurile prezentînd, în general, caractere metalice mai pronunțate decât oxizii și o varietate mai mare de compuși. În opoziție cu analogia formală ce există între sulfuri și oxizi, tendința de a cristaliza în același tip de rețea se evidențiază în puține cazuri. Printre acestea se află sulfurile ionice ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase, care sînt izostructurale cu oxizii corespunzători, cristalizînd în rețele cubice de tip antifluorină, respectiv cubice de tip NaCl:

Rețea cubică (antifluorină): Li_2O Na_2O K_2O Rb_2O
 Li_2S Na_2S K_2S Rb_2S

Rețea cubică (NaCl): MgO CaO SrO BaO
 MgS CaS SrS BaS

Astfel de analogii structurale se întîlnesc și între oxizii și sulfurile de beriliu și zinc:

Rețea cubică (blendă): BeO ZnO
 BeS ZnS

La fel, oxidul roșu de mercur și sulfura roșie de mercur cristalizează în rețele hexagonale în care se găsesc lanțuri elicoidale de

... —Hg—E—Hg— ..., unde E = O, S.

Comparînd celelalte tipuri de sulfuri și oxizi, se constată că ele cristalizează în rețele cu totul diferite. Astfel, pe cînd numeroși trioxizi dimetalici ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, In_2O_3 etc.) adoptă rețele romboedrice de tip corindon, sulfurile corespunzătoare cristalizează în rețele de tip würtzită (Al_2S_3 , $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$) sau de tip blendă ($\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$, In_2S_3). La fel, spre deosebire, de dioxizii care preferă rețele tetragonale de tip rutil (GeO_2 , SnO_2 ,

TiO₂, VO₂ etc.) sau cubice de tip fluorină (ZrO₂, HfO₂, CrO₂ etc.), disulfurile corespunzătoare prezintă fie rețele tridimensionale de tip pirită (FeS₂, MnS₂, CoS₂, NiS₂ etc.), fie rețele hexagonale stratificate de tip CdI₂ (SnS₂, TiS₂, ZrS₂ etc.), de tip molibdenită (MoS₂, NbS₂, WS₂) etc. Totodată, deosebiri esențiale se observă și între tipurile de oxizi și sulfuri ale unui anumit metal. De exemplu, în cazul fierului disulfura (FeS₂ — *pirita*) nu are un oxid analog, după cum oxidului Fe₃O₄ — *magnetita* nu-i corespunde o sulfură asemănătoare. La fel în cazul plumbului, se cunoaște o singură sulfură PbS, deși plumbul are trei oxizi: PbO, PbO₂ și Pb₃O₄.

Așa cum între oxizi și fluoruri adesea există asemănări structurale, unele sulfuri tind să cristalizeze în aceleași rețele cu clorurile, bromurile sau iodurile metalice. Astfel, disulfurile de staniu, titan, zirconiu și tantal cristalizează în rețele hexagonale, stratificate, de CdI₂, asemănător cu unele dibromuri și diioduri:

Rețele hexagonale de	SnS ₂	TiS ₂	ZrS ₂	PtS ₂
tip CdI ₂ :	FeBr ₂	CoBr ₂	ZrI ₂	CdI ₂

iar cele de niobiu și tantal, în rețele romboedrice stratificate de CdCl₂ etc.

Spre deosebire de metalele din grupele principale, care de regulă formează sulfuri stoechiometrice simple, corespunzătoare diferitelor stări de oxidare ale acestor metale, fiind de tip M₂S, MS, M₂S₃, MS₂, M₂S₅, metalele tranzitionale, mai ales cele din grupele IVB și VB, în sistemele M—S prezintă un număr mare de faze intermediare, în special nestoechiometrice (Ti₅S₈, Zr₂₁S₈, V₅S₈ etc.), care au mai ales structuri stratificate. De asemenea, au mare tendință de a forma subsulfuri de tipul M₂S (M=Ti, Zr, Hf, Ta), V_{1+x}S, Nb_{1+x}S, V₃S, Ta₆S etc., la care predomină structurile catenare.

21.1. Structură

Majoritatea sulfurilor metalice stoechiometrice cristalizează în rețele tridimensionale, iar un număr mai restrâns prezintă structuri stratificate sau catenare (tabelul 21.1).

Sulfurile ionice ale metalelor de tip s, structural, se aseamănă cu oxizii analogi, posedând rețele cubice de tip:

— antifluorină, în cazul sulfurilor alcaline constituite din ioni de sulf, S²⁻, care realizează o împachetare cubică cu fețe centrate și din ioni de metal, M⁺, situați în toate golurile tetraedrice;

— clorură de sodiu, în cazul sulfurilor metalelor alcalino-pămîntoase, cu excepția celui de beriliu, BeS, care, întocmai ca sulfurile metalelor din grupa IIB (ZnS, CdS, HgS — neagră), adoptă o rețea covalentă de tip blendă, în care sulful prezintă o împachetare cubică cu fețe centrate, iar cationii de metal ocupă jumătate din golurile tetraedrice. Sulfurile din grupa zincului fiind dimorfe, pot cristaliza și în rețele de tip würtzită cu coordinare 4:4. Se menționează că sulfura de mercur are și o varietate roșie, cinabru, cu structură hexagonală și simetrie de tip NaCl, distorsionată, alcătuită din lanțuri elicoidale de —Hg—S—Hg—S—, la fel ca în structura oxidului de mercur, hexagonală.

Tabelul 21.1

Clasificarea după structură a celor mai importante sulfuri metalice.

Tipul sulfurii	Structura	Tipul structurii	Coor- dina- rea M:S	Exemple de sulfuri metalice
Structuri cu rețele tridimensionale				
M ₂ S	Cubică	Antifluorină	4:8	Li ₂ S, Na ₂ S, K ₂ S, Rb ₂ S
	Cubică	Fluorină (CaF ₂)	8:4	Cu ₂ S, Ag ₂ S
MS	Cubică	NaCl	6:6	MgS, CaS, SrS, BaS, PbS, ZrS, α -MnS, EuS, PuS
	Cubică	Blendă (ZnS)	4:4	BeS, ZnS, CdS, HgS (negru), β -MnS
	Hexagonală	Würtzită (ZnS)	4:4	ZnS, CdS, γ -MnS
	Ortorombică	Simetrie NaCl distorsionată	6:6	GeS, SnS
	Hexagonală	Nichelină (NiAs)	6:6	TiS, VS, NbS, CrS, FeS, CoS, NiS, US
	Hexagonală	WC	6:6	HfS
	Tetragonală	Cooperit	4:4	PtS
M ₂ S ₃	Hexagonală	Würtzită	4:4	Al ₂ S ₃ , β -Ga ₂ S ₃
	Cubică	Blendă	4:4	γ -Ga ₂ S ₃ , In ₂ S ₃
	Specială	Th ₃ P ₄	8:x	Ce ₂ S ₃ , La ₂ S ₃ , Ac ₂ S ₃ , Pu ₂ S ₃ , Am ₂ S ₃
MS ₂	Cubică	Pirită (FeS ₂)	6:6	MnS ₂ , FeS ₂ , CoS ₂ , NiS ₂ , RuS ₂ , RhS ₂
	Rombică	Marcasită		OsS ₂ FeS ₂
Structuri cu rețele stratificate				
M ₂ S	Hexagonală	Anti-CdI ₂	3:6	Tl ₂ S
MS ₂	Hexagonală	CdI ₂	6:3	SnS ₂ , TiS ₂ , ZrS ₂ , HfS ₂ , TaS ₂ , ReS ₂ , PtS ₂
	Romboedrică	CdCl ₂	6:3	NbS ₂ , TaS ₂
	Hexagonală	Molibdenit (MoS ₂)	6:3	NbS ₂ , MoS ₂ , WS ₂
MS ₃	Monoclinică			TiS ₃ , ZrS ₃ , TaS ₃
Structuri cu rețele catenare (în lanțuri)				
M ₂ S	Ortorombică			Ti ₂ S, Zr ₂ S, Ta ₂ S
MS	Hexagonală	Simetrie NaCl		HgS (roșie)
M ₂ S ₃	Ortorombică			Sh ₂ S ₃ , Bi ₂ S ₃ , Th ₂ S ₃ , Np ₂ S ₃

În ceea ce privește sulfurile de tip M₂S din grupa IB, se constată că ele prezintă mai multe modifi cații cristaline. Astfel, sulfura de argint, Ag₂S, poate să apară în patru modifi cații cristaline, în funcție de temperatura preparării: β -Ag₂S — monoclinică, stabilă la temperatura camerei, α -Ag₂S — cubică centrată (177—180°C), γ -Ag₂S — cubică cu fețe centrate (>600°C) și δ -Ag₂S — tetragonală, stabilă la presiuni ridicate. Cea mai importantă dintre ele, β -Ag₂S, prezintă o coordinare aproximativ liniară, în care jumătate din atomii de argint și de sulf alternează într-un lanț în zigzag —Ag—S—Ag—S—, iar restul sînt coordinați după o simetrie tetradrică distorsionată.

De asemenea, se menționează că monosulfura de cupru, CuS , prezintă o rețea hexagonal-stratificată, o rețea unică, deosebit de complicată.

Sulfurile metalelor de tip p , în funcție de starea de oxidare a metalului, cristalizează în următoarele rețele:

- protosulfura de talin, Tl_2S , din cauza ionului de talu, Tl^+ , relativ voluminos și cu polarizabilitate mare, adoptă o structură hexagonal-stratificată de tip CdI_2 ;

- monosulfurile de germaniu (GeS) și staniu (SnS), parțial covalente, cristalizează în rețea ortorombică cu simetrie de NaCl distorsionată, pe cînd cea de plumb (PbS) are o structură ionică de tip NaCl , asemănătoare cu a elementelor alcalino-pămîntoase;

- sulfurile de tip M_2S_3 ale metalelor din grupa IIIA, în general, cristalizează fie în rețea hexagonală de tip würtzită (Al_2S_3 , $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$), fie în rețea cubică de tip blendă ($\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$, In_2S_3), trisulfura de ditaliu fiind amorfă. În schimb, sulfurile corespunzătoare de stibiu (Sb_2S_3) și de bismut (Bi_2S_3) cristalizează în rețele ortorombice constituite din lanțuri duble (benzi) de $-\text{M}-\text{S}-\text{M}-$;

- disulfura de germaniu (GeS_2) este singura disulfură metalică de tip p care are o rețea tridimensională constituită din tetracetre de GeS_4 unite prin vîrfuri. Spre deosebire de aceasta, disulfura de staniu (SnS_2) are o rețea hexagonal-stratificată de tip CdI_2 .

Metalele tranziționale, mai ales cele din grupele IVB și VB, au capacitatea de a forma în cadrul sistemului $\text{M}-\text{S}$ mai multe faze intermediare (tabelul 21.2). Structural, acestea pot fi clasificate în:

- protosulfuri de tip M_2S de titan, zirconiu și tantal, care prezintă rețele ortorombice foarte complicate, constituite din lanțuri de antiprisme pentagonale de metal, ușor deformate în direcția axei c ;

- majoritatea monosulfurilor de metale tranziționale d cristalizează în rețea hexagonală de tip nichelină (NiAs), care nu se întîlnește la sulfurile metalelor de tip s și p , o rețea asemănătoare cu cea de clorură de sodiu distorsionată și care face tranziție între structurile tipice ionice și cele metalice. Excepție de la această structură prezintă monosulfura de mangan, care cristalizează în trei forme diferite: $\alpha\text{-MnS}$ — cubică (tip NaCl), $\beta\text{-MnS}$ — cubică (tip blendă), $\gamma\text{-MnS}$ — hexagonală (tip würtzită), monosulfura de hafniu (HfS) — hexagonală și monosulfura de platină (PtS) — tetragonală (tip cooperit (fig. 21.1));

- spre deosebire de trisulfurile dimetalice ale elementelor tranziționale f , care cristalizează fie într-o rețea specială de tip Th_3P_4 , fie într-o rețea ortorombică în care sînt prezente structuri în lanț, citeva sulfuri de metale tranziționale d , cum sînt Rh_2S_3 , Ir_2S_3 și Mo_2S_3 , cristalizează în rețele ortorombice în care metalul este situat în centrul unor octaedre MS_6 , care aleătuiesc perechi unite prin fețe comune;

- distanțîndu-se mult de structurile dioxidilor metalici care sînt tridimensionale de tip rutil sau fluorină, disulfurile metalelor tranziționale cristalizează mai ales într-una din următoarele rețele stratificate:

- diiodură de cadmiu (CdI_2) — hexagonală: TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 , $\beta\text{-TaS}_2$, ReS_2 , PtS_2 ;

- diclorură de cadmiu (CdCl_2) — romboedrică: NbS_2 , $\alpha\text{-TaS}_2$;

- molibdenită (MoS_2) — hexagonală: MoS_2 , WS_2 , TcS_2 .

Structura fazelor intermediare ale sistemelor M-S în cazul metalelor din grupele IV B și V B.

Grupa IVB			Grupa VB		
Meta- lut	Faze inter- mediare	Structura	Meta- lut	Faze inter- mediare	Structura
Ti	TiS ₃	Monoclinică stratificată	V	V ₃ S	α, β -Tetragonală
	TiS ₂	Hexagonală stratificată		V ₅ S ₄	Tetragonală
	Ti ₅ S ₈	Hexagonală sau romboedrică stratificată		V _{1-x} S; $x=0-0,02$	Hexagonală (NiAs)
	Ti ₂ S ₃			VS _x ; $10 < x < 15$	Hexagonală
	Ti ₃ S ₄			VS	Ortorombică (MnP) peste 727°C trece în hexagonală (NiAs).
	Ti ₄ S ₅			V ₇ S ₈	Monoclină stratificată.
	Ti ₈ S ₉			V ₃ S ₄ ~V _{1,325}	Monoclină stratificată deformată
	TiS	Hexagonală (NiAs)		V ₅ S ₈ ~V ₁₆	Monoclină stratificată cu lacune în stratele de atomi de V
Ti ₂ S	Ortorombică	VS ₄	In lanțuri conținând anioni S ₃ ²⁻		
Zr	ZrS ₃	Monoclinică stratificată	Nb	Nb _{1-x} S; Nb _{1,1} S Nb ₂ S	Hexagonală (NiAs) stratificată
	ZrS ₂	Hexagonală stratificată (CdI ₂)		Nb _{1-x} S; $x=0-0,15$	Ortorombică în lanțuri în zig-zag Hexagonală (NiAs)
	Zr ₂ S ₃	Suprastructură tip NaCl		Nb _{1-x} S ₂ ; $x=0,31-0,43$	Hexagonală (MoS ₂)
	Zr ₃ S ₄	Cubică (NaCl)		$x=0,15-0,5$	Romboedrică
	ZrS	Ortorombică		NbS ₂	Hexagonală (MoS ₂)
	Zr ₂ S ₈				Romboedrică
	Zr ₉ S ₉			NbS ₃	Monoclină stratificată
				Nb ₃ S ₄	Hexagonală
Hf	HfS ₃	Monoclinică stratificată	Ta	Ta _x S ₂	Ortorombică cu cotele de antiprisme
	HfS ₂	Hexagonală stratificată (CdI ₂)		Ta ₆ S	Monoclină cu cotele de antiprisme
	Hf ₂ S ₃	Suprastructură tip NaCl		Ta _{1-x} S ₂ ; $x=0,15-0,30$	Hexagonală sau romboedrică stratificată
	Hf ₃ S ₄			Ta ₂ S ₂	Hexagonală sau romboedrică stratificată
	HfS	Hexagonală (WC)		Ta ₃ S ₃	Ortorombică stratificată
	Hf ₂ S	Hexagonală			

Restul disulfurilor au structuri tridimensionale de tip:

- pirită (FeS₂) — cubică cu împachetare de tip NaCl, care cuprinde pe lângă disulfura de mangan, disulfurile metalelor din grupa VIII B (cu excepția PtS₂), precum și CuS₂, ZnS₂, CdS₂ sintetizate la presiuni înalte;
- marcasită (FeS₂) — rombică ce provine de la o împachetare

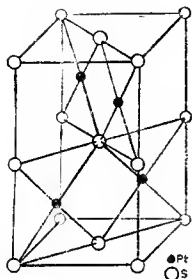


Fig. 21.1. Structura rețelei trigonale de tip cooperit (PtS).

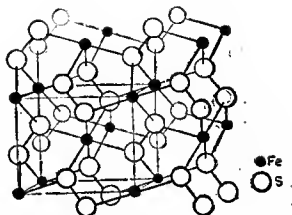


Fig. 21.2. Structura rețelei romboide de tip marcasită (FeS_2).

hexagonală a sulfului, din cauza ionilor S_2^{2-} fiind deformată, în care ionii de fier Fe^{2+} ocupă jumătate din golurile octaedrice (fig. 21.2).

Un număr redus de trisulfuri metalice prezintă rețele stratificate cu structură monoclinică (TiS_3 , ZrS_3 , HfS_3 , NbS_3) sau romboedrică de tip pirită distorsionată (RuS_3 , IrS_3).

21.2. Proprietăți fizice

Culoarea. În funcție de natura metalului și de metoda de obținere utilizată, sulfurile metalelor prezintă culori foarte variate. Sulfurile metalelor din blocul s sînt alb-incolor în stare pură, cu unele excepții (tabelul 21.3).

Proprietățile unor sulfuri de metalelor din blocurile s și p.

Tabelul 21.3

Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C	Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C
Li_2S	Cubică (anti- CaF_2)	Albă-incoloră, d 1,66	97S	SnS	Ortorombică (simetrie NaCl)	Cenușiu-neagră d 5,08	882
Na_2S	Cubică (anti- CaF_2)	Albă, galben-roz, incoloră, delicvescentă, d 1,85	1180	PbS	Cubică (NaCl)	Albastră-metalică d 7,5	1114
K_2S	Cubică (anti- CaF_2)	Galbenă-brună, delicvescentă, d 1,86	840	Al_2S_3	Hexagonală (würtzit)	Galbenă, transparentă se descompune în apă, d 2,02	1100 1550**
Rb_2S	Cubică (anti- CaF_2)	incoloră, d 2,91	530*	Ga_2S_3	4/3-Hexagonală (würtzit) și Cubică (blendă)	Galbenă albă se descompune în apă, d 3,65	1265
Cs_2S	Cristale	Albă, delicvescentă d 2,61	224	In_2S_3	Cubică (blendă)	Rosie-galbenă, d 4,90	1050 850**
Ti_2S	Tetragonală	Albastră-neagră, d 8,0	443*	Ti_2S_3	Pulbere amorfă	Neagră	260
BaS	Cubică (blendă)	Albă-cenușie, în apă se descompune d 2,76	1300	Sb_2S_3	Ortorombică (catenară)	Galbenă-brună, roșie, neagră, d 4,64	550

*) Se descompune; **) Sublimează.

Metaele din blocul p în stările de oxidare inferioare, în general, formează sulfuri colorate în nuanțe închise, de la brun, cenușiu, la negru, iar în stările de oxidare superioare sînt viu colorate în galben (Al_2S_3, Ga_2S_3), galben-auriu (SnS_2), galben-portocaliu (Sb_2S_3) sau alb (GeS_2).

Sulfurile metalelor tranzitionale d , în stare cristalină, prezintă aspect metalic caracteristic, fiind opace, lucioase, cu reflexe și culori în general închise, care se intensifică spre negru, cu unele excepții: TiS_2, FeS_2 — galbene, LaS — aurie, TiS, CoS și HgS — roșii (tabelul 21.4). În special, intensificarea culorii spre negru crește odată cu creșterea lui n și cu creșterea numărului de electroni în orbitalii d ai metalelor. De asemenea, se observă o diferență de culoare și în funcție de metoda de sinteză utilizată, în sensul că cele obținute pe cale umedă (prin precipitare) au culori mai deschise decît cele obținute pe cale uscată (termică), fiind puternic influențate de temperatură, de timpul de reacție, de prezența impurităților și de deviația de la stoechiometrie. De exemplu, sulfura de mercur (HgS) poate apărea în două modificații: una neagră obținută la temperatura camerei și alta roșie, obținută la cald.

Tabelul 21.4

Proprietățile unor sulfuri ale metalelor tranzitionale d .

Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C	Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C
Cu_2S	Cubică (CaF_2)	Neagră, d 5,6	1100	La_2S_3	Cubică	Galbenă-roșie-brună, d 4,99	2100
Ag_2S	Cubică (CaF_2)	Cenușie-neagră, d 7,32	825*	V_2S_3	Pulbere	Verde-neagră-verzuie, d 4,7	x
Au_2S	Pulbere amorfă	Brună închisă	420*	Cr_2S_3	Pulbere	Brună-neagră, d 3,77	
YS	Pulbere cristalină	Roșie, d 4,51	2040	Au_2S_3	Pulbere amorfă	Brună-neagră, d 8,75	197*
LaS	Cubică ($NaCl$)	Aurie, d 5,76	1970	TiS_2	Hexagonală (CaI_2)	Galbenă, luciu metalic	
CrS	Hexagonală ($NIAs$)	Neagră-cenușie, d 4,1	1550*	ZrS_2	Hexagonală (CaI_2)	Violetă-cenușie, d 3,87	Greu fuzibilă
MnS	α -Cubică ($NaCl$) β -Cubică (ZnS) γ -Hexagonală (würtzită)	Verde sau roz, d 3,99	x	VS_2	Pulbere	Neagră	1300*
FeS	Hexagonală ($NIAs$)	Neagră-brună, d 4,84	1193*	MoS_2	Hexagonală	Neagră-lucioasă, d 4,80	450**x
CoS	Hexagonală ($NIAs$)	Roșie-argintie, d 5,43	1116	WS_2	Hexagonală (MoS_2)	Cenușie închisă reflexe albastre, d 7,5	x
NiS	Hexagonală ($NIAs$)	Neagră, d 5,3	797	MnS_2	Cubică (FeS)	Neagră, roșie-brună, d 3,46	170*
CuS	Hexagonală stratificată	Neagră, d 4,6	220*	ReS_2	Hexagonală (CaI_2)	Neagră, d 7,5	x xx
ZnS	Cubică (blendă) Hexagonală (würtzită)	Incoloră, d 4,1	1850 1185**	FeS_2	Cubică (pirită) Rombică (marcasită)	Galbenă strălucitoare	450*
CdS	Cubică (blendă) Hexagonală (würtzită)	Galbenă-portocalie, d 4,82		TeS_7	Pulbere	Brună închisă, oxidabilă în HNO_3 , insolubilă în HCl	600*
HgS	Cubică (blendă) Hexagonală (catenară)	Neagră, d 7,73 Roșie	583,5**	Re_2S_7	Pulbere	Brună-neagră, oxidabilă în HNO_3 , solubilă în HCl și sulfuri alcaline	330*
V_2S_3	Monoclinică	Brună-cenușie, d 3,87	1900	OsS_4	Precipitat	Brună închisă, solubilă în HNO_3 dil.	

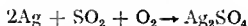
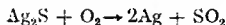
* Se descompune

** Sublimează

Stabilitatea termică. Sulfurile metalelor alcaline în aer uscat sînt stabile pînă la temperaturi cuprinse între 530—1180°C, cînd se topesc, disociind în ioni de M^+ și S^{2-} . Numai sulfura de cesiu, Cs_2S , se topește la 224°C, după care se aprinde și arde, iar sulfura de litiu, Li_2S , încălzită la 300°C în aer, se oxidează trecînd în sulfat, Li_2SO_4 .

Sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase au stabilități termice mai mari și punete de topire mai înalte, care ajung pînă la 2000°C, în cazul sulfurii de magneziu, MgS . La sulfurile metalelor de tip p , se remarcă tendința de a sublima la încălzire, așa cum se constată la trisulfurile dimetalice de aluminiu, galiiu, stibiu și bismut. În particular, sulfura de aluminiu, Al_2S_3 , distilă în vid la 1200°C, această proprietate fiind utilizată la purificarea sa, iar sulfura de galiu, Ga_2S_3 , se descompune lent în condiții normale, cu degajare de hidrogen sulfurat.

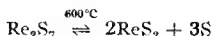
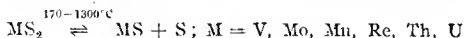
Sulfurile metalelor nobile au stabilitate redusă la cald. Astfel, sulfurile de argint și aur (Ag_2S , Au_2S , Au_2S_3) încălzite în vid, în jur de 240°C, se descompun în elemente, iar în prezența aerului descompunerea este însoțită de emisie de dioxid de sulf, peste 460°C sulfura de argint putînd trece chiar în sulfat de argint:



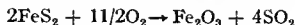
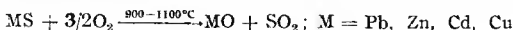
Se menționează faptul că sulfura de argint este sensibilă la acțiunea luminii, în special a radiațiilor UV, care o descompun.

Prin încălzire sulfurile metalelor din grupa zincului sublimază, pe primul loc situîndu-se sulfura de cadmiu (175°C), care, la 440°C se descompune în elemente. Urmează sulfura de mercur (583,5°C) și sulfura de zinc (1185°C).

Sulfurile metalelor tranziționale din grupele IIIB—IVB inclusiv lan-tanoidale, în general, sînt greu fuzibile, avînd temperaturi de topire în jur de 2000°C, cum este cazul sulfurilor: YS , LaS , Y_2S_3 , La_2S_3 , Sm_2S_3 , ZrS_2 . Prin încălzire controlată, sulfurile metalelor tranziționale, în stări de oxidare superioare, disociază, trecînd în sulfuri inferioare. De exemplu:



Prăjite în aer, practic toate sulfurile metalice se transformă în oxizii corespunzători, cu degajare de dioxid de sulf. De mare interes se bucură reacțiile de prăjire a sulfurilor de metale neferoase și a piritei, care sînt furnizoare importante de dioxid de sulf necesar fabricării acidului sulfuric și de oxizi metalici, materii prime de bază din care se extrag prin reducere metalele respective:



Dacă oxidarea sulfurilor metalice se face la temperaturi nu prea ridicate și în exces de oxigen, are loc sulfatarea lor :



La încălzire, sub acțiunea hidrogenului molecular, sulfurile metalice se pot reduce mai mult sau mai puțin ușor, în funcție de stabilitate, până la separarea metalului respectiv cu degajare de hidrogen sulfurat :



Sulfurile unor metale, cum sînt cele de stibiu, bismut și mercur se reduc pe cale metalotermică, mai ales prin încălzire în amestec cu fier.

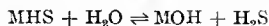
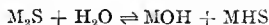
Proprietăți electrice și luminescente. Sulfurile metalice în stare solidă, compactă, prezintă o mare varietate de proprietăți electrice, care trec într-un domeniu foarte larg, de la izolatori (sulfurile metalelor de tip *s*), la semiconductori sau conductori (sulfurile metalelor de tip *p* și *d*), depinzînd în mod esențial de natura metalului, de raportul de combinare *M:S* și de tipul rețelei cristaline. Astfel, pe cînd monosulfura de titan (TiS) și disulfura de cobalt (CoS_2) sînt conductori metalici, o serie de monosulfuri (PbS , MnS), trisulfuri dimetalice (Ga_2S_3 , Rh_2S_3 , Ir_2S_3), disulfuri (TiS_2 , MoS_2 , FeS_2 , NiS_2 , RuS_2 , OsS_2), trisulfuri (TiS_3 , HfS_3 , NbS_3) și altele au proprietăți semiconductoare, iar disulfura de tantal (TaS_2) prezintă proprietăți supraconductoare la 0,7 K. În particular, sulfura de argint (Ag_2S) manifestă proprietăți de semiconductor mixt, în care au mobilitate atît electronii cît și ionii de argint.

Sub acțiunea radiațiilor catodice, sulfurile metalelor alcalino-pămînoase prezintă fluorescență albastră (BeS , SrS , BaS) sau roșie (MgS), mai ales în prezența activatorilor (Ce , Sm). Dintre sulfurile metalelor din grupa IIB, se remarcă sulfura de zinc (ZnS), prin proprietăți luminescente. De asemenea, sulfura de cadmiu (CdS) are bune proprietăți fluorescente și luminescente. Se menționează și proprietățile fotoelectrice ale unor trisulfuri dimetalice (Sb_2S_3 , Bi_2S_3).

21.3. Proprietăți chimice

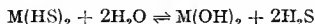
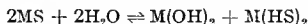
Principalele reacții caracteristice la care pot participa sulfurile metalice sînt reacțiile de hidroliză cu apa, de descompunere cu acizii minerali tari și reacțiile de oxido-reducere.

Reacții de hidroliză în mediu apos. Sulfurile metalelor alcaline, ușor solubile în apă, la dizolvare hidrolizează cu reacție bazică în două trepte :

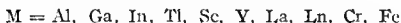
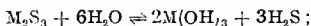


Hidroliza în prima treaptă conduce la formarea de *hidrogenosulfuri* (v. hidrogenosulfuri).

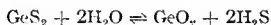
Deși greu solubile în apă, sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase în contact cu apa se descompun, cu formare de hidroxid și degajare de hidrogen sulfurat :



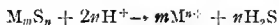
O comportare asemănătoare caracterizează și trisulfurile dimetalice din grupele IIIA și B, lantanoidele, cromul (III) și fierul (III), motiv pentru care ele nu se pot obține pe cale umedă, ci numai prin reacții în stare solidă, păstrându-se în vase închise, în lipsa umidității :



În cazul elementelor de tip *p*, această proprietate se întâlnește și la disulfurile de germaniu și staniu, cu deosebire că produsele de hidroliză sînt dioxizi hidratați :



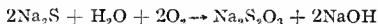
Reacții de descompunere cu acizi minerali tari. Majoritatea sulfurilor metalice, mai ales de tip *s* și *p*, se descompun prin tratare cu acizi minerali tari, cu degajare de hidrogen sulfurat, conform reacției generale :



Dealtfel, aceasta este o cale simplă de obținere a hidrogenului sulfurat în laborator, cu ajutorul aparatului Kipp, pe baza reacției :



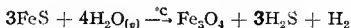
Reacții oxido-reducătoare. Datorită caracterului reducător al ionului S^{2-} , sulfurile metalelor pot lua parte la o serie de reacții de oxido-reducere. Așa se explică de ce, lăsînd cristale de sulfuri alcaline în contact cu aerul umed, în urma unor procese de hidroliză și de oxidare, acestea se vor transforma în polisulfuri. În schimb, în soluție apoasă, acestea sînt oxidate de către oxigenul din aer la tiosulfat :



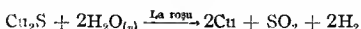
La reacții de tip redox poate participa chiar sulfura de fier (II), cînd în mediu apos și în prezența aerului, la cald, se oxidează separînd sulf :



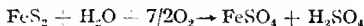
La temperaturi ridicate, cu vaporii de apă, aceasta se transformă în Fe_3O_4 cu degajare de hidrogen sulfurat și hidrogen :



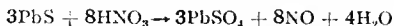
iar Cu_2S , în condiții asemănătoare, se transformă în cupru și dioxid de sulf :



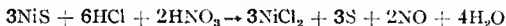
În minele în care se exploatează minereuri cu conținut de pirită (FeS_2), în prezență de umiditate și cu oxigenul din aer, au loc reacții de sulfatizare :



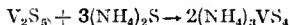
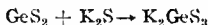
Deosebit de interesante din punct de vedere redox sînt reacțiile de dizolvare a unor sulfuri metalice în acizi minerali oxidanți (HNO_3 , H_2SO_4), cînd aceștia sînt reduși la stări de oxidare mult inferioare (NO , SO_2). De exemplu :



Pe această cale se solubilizează : CuS , HgS , Ti_2S_3 , V_2S_3 , Nb_2S_3 , Cr_2S_3 , GeS_2 , TiS_2 , CoS_2 , PdS_2 etc. În acest context se înscriu și sulfurile care nu se pot solubiliza decît prin tratare cu apă regală, cum sînt : NiS , RhS , PtS , Au_2S_3 , CoS_2 etc. De exemplu :



Reacții cu hidroxizii și sulfurile alcaline. Sulfurile unor metale de tip *p* și *d*, din grupele IV—VIA și *B*, au capacitatea de a se dizolva în sulfuri alcaline sau de amoniu, spre a forma tiosăruri (v. tiosăruri). De exemplu :



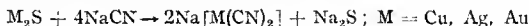
Prin tratare cu hidroxizi alcalini, sulfurile acestor elemente se transformă într-un amestec de tiosăruri și oxitiosăruri. De exemplu :



Unele particularități prezintă reacțiile de dizolvare a sulfurilor de staniu și wolfram :



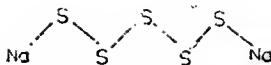
Sulfurile metalelor din grupa cuprului se solubilizează în cianuri alcaline, în urma formării de combinații complexe :



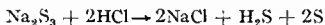
21.4. Polisulfuri

Soluțiile apoase concentrate ale sulfurilor de metale din blocul *s* reacționează cu sulfurul formînd polisulfuri colorate în galben la portocaliu, de tipul : M_nS_n ; $n = 1-7$ respectiv M^nS_n ; $n = 2-7$.

Fig. 21.3. Structura catenară a polisulfurii Na_2S_4 .



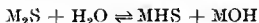
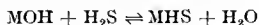
Structura lor este catenară (fig. 21.3), formată din lanțuri de atomi de sulf legați covalent în zigzag. Din soluții apoase ele separă cristalohidrați de tipul $\text{M}_2\text{S}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 1-8$. Sub acțiunea acizilor minerali se descompun cu separare de sulf și degajare de hidrogen sulfurat:



Din punct de vedere chimic au caracter reducător.

21.5. Hidrogenosulfuri (sulfuri acide)

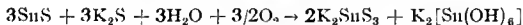
Prin hidroliza parțială a sulfurilor alcaline sau alcalino-pământoase, sau prin saturarea hidroxizilor corespunzători cu hidrogen sulfurat se obțin *hidrogenosulfuri* de tipul MHS respectiv $\text{M}^{\text{II}}(\text{HS})_2$:



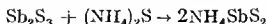
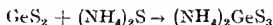
substanțe alb-incolor, ușor solubile în apă, foarte higroscopice. Cele alcalino-pământoase nu se pot izola anhidre, ci sub formă de cristalohidrați ($4-6 \text{ H}_2\text{O}$). Sărurile alcaline sînt romboedrice (tip calcită), iar prin încălzire devin cubice (NaCl). Numai CsHS prezintă o singură formă $\alpha\text{-CsCl}$.

21.6. Tiosăruri

O proprietate caracteristică a sulfurilor metalelor din grupele IVA—VA, cu excepția celor de plumb și bismut, este aceea de a se solubiliza în sulfuri și polisulfuri alcaline sau de amoniu, formînd *tiosăruri*. Astfel, disulfura de germaniu și toate sulfurile staniului (SnS , SnS_2) și stibiului (Sb_2S_3 , Sb_2S_5) se dizolvă în sulfuri alcaline:



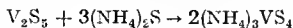
Dintre sulfurile acestor elemente, GeS_2 și Sb_2S_3 se dizolvă și în sulfură de amoniu incoloră:



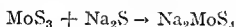
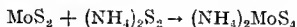
iar GeS și SnS se dizolvă bine în polisulfură de amoniu galbenă :



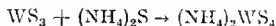
În mod asemănător se comportă și unele sulfuri ale metalelor tranziționale din grupele VB—VIB. Astfel, V_2S_5 se dizolvă în sulfuri și polisulfuri alcaline sau de amoniu, formînd *tiovanadați* de tipul M_2^+VS_4 . De exemplu :



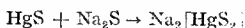
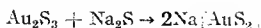
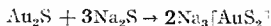
Di- și trisulfura de molibden se dizolvă în sulfuri sau polisulfuri alcaline, formînd în ambele cazuri *tiomolibdați* de tipul M_2^+MoS_4 :



La fel se dizolvă trisulfura de wolfram în soluție de sulfură de amoniu, rezultînd *tiowolframul* de amoniu :



Dintre elementele din grupele IB și IIB numai sulfurile de aur (Au_2S , Au_2S_3) și mercur (HgS) se dizolvă în sulfură alcalină, cu formare de *tio-săruri* :



21.7. Obținerea sulfurilor metalice

Minerari de sulfuri metalice. Metalele grele (Pb , Sb , Bi , Cu , Ag , Zn , Hg , Fe , Ni etc.) provin din rezervoarele lichid-magmatiche, luînd naștere prin segregatie magmatică, sau din soluții apoase hidrotermale postmagmatice, în prezența hidrogenului sulfurat formînd sulfuri metalice, care alcătuiesc cea 0,15 % din greutatea scoarței terestre. La noi în țară, principalele minerale sulfuroase se găsesc în zona minieră Baia Mare, Baia-Sprie : Sb_2S_3 — *slibină*, Bi_2S_3 — *bismutină*, ZnS — *blendă*, PbS — *galenă*, Ag_2S — *argentit*, CuFeS_2 — *calcopirita*, iar MoS_2 — *molibdenită* se găsește la Băița Bihor și Oravița ; HgS — *cinabru* la Valea Dosului—Zlatna, CuS — *covelina* și Cu_2S — *calcozină* la Altin—Tepe, Cavnic, Deva, Moldova Nouă. Zăcămintele de FeS_2 — *pirita* însoțesc minerele neferoase în regiunile miniere de la Baia Mare, Brad, Moldova Nouă etc.

Metode de sinteză a sulfurilor metalice. În funcție de comportarea sulfurilor în mediu apos, diferitele metode de sinteză pot fi clasificate în metode de obținere pe cale uscată (termică) și metode pe cale umedă.

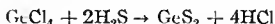
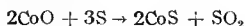
Metodele de sinteză pe cale uscată se utilizează, în special, în vederea obținerii sulfurilor instabile în mediu apos, cum sînt cele de beriliu, aluminiiu, titan, crom și altele. Ele se bazează pe reacția dintre elemente, pe reacțiile dintre oxizi sau halogenuri metalice cu sulf sau hidrogen sulfurat, pe reducerea termică a sulfaților metalici precum și pe disocierea termică a sulfurilor în stări de oxidare înalte:

— *sinteza din elemente* este metoda cea mai simplă de obținere a numeroase sulfuri și ea constă din amestecarea pulberilor metalice cu sulf și încălzire la temperaturi care variază în limite relativ largi, în funcție de natura metalului:

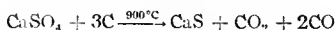
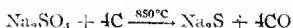


Spre deosebire de sodiu și potasiu care reacționează exploziv cu sulful și de mercur care se combină în mediul ambiant, aurul este singurul metal care nu reacționează direct cu sulful:

— *tratarea oxizilor sau halogenurilor cu sulf sau hidrogen sulfurat* este o metodă folosită cu succes pentru obținerea sulfurilor într-o stare de oxidare determinată. De exemplu:



— *reducerea termică a sulfaților metalici* cu carbon, oxid de carbon, metan sau hidrogen se folosește chiar la scară industrială, pentru prepararea sulfurilor alcaline, alcalino-pămîntoase, de aluminiu ori ale elementelor din grupa scandiului. De exemplu:

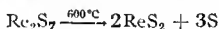
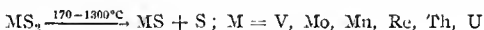


În particular, metoda termică se utilizează și pentru obținerea unor sulfuri în stări de oxidare inferioare, plecînd de la sulfuri superioare. Prin cipial, acestea constau din:

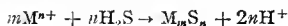
— *reducerea sulfurilor superioare* în atmosferă de hidrogen la temperaturi controlate. De exemplu:



— *disocierea termică a sulfurilor superioare*, la temperaturi bine determinate, de exemplu:

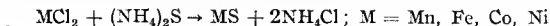


Metode de sinteză pe cale umedă. Sulfurile metalelor grele, practic insolubile în apă, se obțin prin precipitare cu hidrogen sulfurat în mediu acid, a ionilor metalici din soluții apoase, conform ecuației generale:



Pe această cale se prepară numeroase sulfuri metalice (SnS , PbS , CuS , HgS).

Sulfurile solubile în mediu slab acid se obțin prin precipitare cu sulfură de amoniu în mediu bazic. De exemplu:



21.8. Întrebuințări

Sulfurile naturale (FeS_2 , PbS , ZnS , CuS etc.) au o dublă importanță pentru economie, deoarece prin prăjire se transformă în dioxid de sulf, materie primă pentru sinteza acidului sulfuric și în oxizi, de asemenea materii prime din care se extrag metalele corespunzătoare. Sulfura de sodiu precum și sulfurile de calciu și de bariu se folosesc ca reducători în chimie și depilatori în tăbăcărie și cosmetică.

Unele sulfuri metalice se folosesc cu succes în calitate de pigmenți minerali. Astfel SnS_2 se constituie ca un excelent pigment auriu care se utilizează în pictură în locul aurului, în lucrările de mozaic, la polcirea lemnului, a gipsului și altele, deoarece este stabil în aer și la acțiunea hidrogenului sulfurat. Sulfura de cadmiu este un bun pigment galben (galbenul de cadmiu), utilizat în vopselele de ulei, la colorarea săpunurilor, a sticlei, maselor plastice și altele. În amestec cu sulfatul de bariu se obține un pigment denumit *litopon de cadmiu*. Denumirea vine de la un amestec similar, dar cu sulfură de zinc, când rezultă un pigment alb utilizat în vopselele de ulei (litopon). Sulfura roșie de mercur, un alt pigment mineral foarte apreciat, este cunoscută sub numele de *roșu chinezesc* sau *vermillon*.

Sulfurile de ytriu, lantan și lantanoide se utilizează ca materiale refractare (creuzete etc). Numeroase sulfuri ale metalelor grele se utilizează ca semiconductori.

Sulfurile de zinc și de cadmiu și-au găsit multiple aplicații la construcția unor dispozitive fotoelectrice, disulfura de molibden se utilizează ca detector de înaltă frecvență, redresor și tranzistor, iar disulfurile de zirconiu și hafniu, ca semiconductori de tip *n*. Sulfurile de mangan (MnS , MnS_2) se folosesc ca semiconductori paramagnetici, iar la temperaturi scăzute ca semiconductori antiferomagnetici. Disulfura de tantal se utilizează ca supraconductor. Sulfura de zinc este larg utilizată la acoperirea ceramelor pentru raze X, pentru raze catodice și α , pentru cerame TV etc., la confecționarea de hirtii, vopsele și articole ceramice luminescente. În amestec cu CdS dă fluorescență sau fosforescență galbenă la roșie. Cristalele de Sb_2S_3 și Bi_2S_3 se folosesc la confecționarea celulelor fotoelectrice și a fotorezistențelor.

Unele sulfuri metalice se utilizează în calitate de catalizatori. Astfel ReS_2 catalizează dehidrogenarea alcoolilor. Re_2S_7 are remarcabile proprietăți catalitice în procesele de hidrogenare a substanțelor organice, fiind mai activ decât sulfurile de Mo și Co și catalizează reducerea NO la N_2O , la 100°C . CoS catalizează oxidarea hidrogenului sulfurat în aer sau vapori

de apă, hidrogenarea fenolilor, prepararea tiofenolilor etc. De asemenea, NiS și AgS sînt catalizatori importanți în multe reacții chimice.

Sb_2S_3 se folosește în industria cibriturilor și la vulcanizarea cauciucului, iar Sb_2S_3 în compoziția unor preparate în medicina veterinară și, de asemenea, la vulcanizarea cauciucului. Disulfura de molibden se utilizează cu mare succes ca lubrifiant în uleiuri și unsori, iar în amestec cu silicon, ca lubrifiant pentru temperaturi înalte ($\sim 400^\circ C$).

Deoarece sulfurile metalelor neferoase (Cu, Zn, Pb) sînt însoțite aproape frecvent de metale rare disperse (Ge, In, Tl), ele constituie surse importante pentru extracția acestora (fig. 21.4).

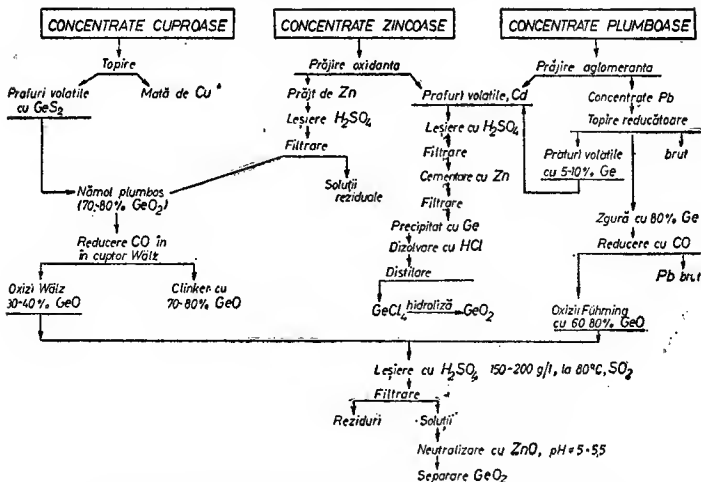


Fig. 21.4. Schema tehnologiilor de extracție a germaniului din unele concentrate neferoase.

22. Halogenuri metalice

Combinății ale metalelor cu cele mai electronegative elemente, halogenurile metalice obișnuite sînt de tipul MX_n , unde $n = 1 \dots 8$. Comparativ cu restul compuşilor pe care îi poate forma un metal dat, ele manifestă cel mai pronunțat caracter ionic.

La metalele din blocul s, se cunosc seriile complete de halogenuri corespunzătoare stărilor de oxidare caracteristice. În cazul metalelor plurivalente din blocul p, se observă că pe cînd în stările de oxidare inferioare, cu mici excepții, s-au sintetizat compuşii cu toate speciile de halogeni, în stările de oxidare înalte, la unele dintre ele s-au obținut doar compuşii cu halogenii ușori, bisnutilul generînd numai pentafluorura, BiF_5 (tabelul 22.1)

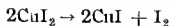
Metalele tranzitionale din grupele IVB–VIIIB, în general, formează seriile complete de di- și trihalogenuri, cu unele excepții la mangan și tehneci, la vanadiu, niobiu, molibden și wolfram în starea de oxidare (II), la reniu (III), ai căror compuşii sînt veritabili clusteri (v. clusterii). Ele-

Tabelul 22.1
Halogenuri de tip MX_n , ale metalelor din blocurile s și p și unele proprietăți ale lor.

n	IA	n	IIA	n	IIIA	n	IVA	n	V
	F Cl Br I		F Cl Br I		F Cl Br I		F Cl Br I		F Cl Br I
	Li		Be		Al		Ge		Sb
1	i i i i	2	i i i i	3	i i i i	4	i i i i	5	i i i i
	Na		Mg		Ga		As		Bi
1	i i i i	2	i i i i	3	i i i i		Sn		Bi
	K		Ca		In		Pb		Pb
1	i i i i	2	i i i i	3	i i i i	4	i i i i	5	i i i i
	Rb		Sr		Tl		Pb		Pb
1	i i i i	2	i i i i	3	i i i i	4	i i i i	5	i i i i
	Cs		Ba		Pb		Pb		Pb
1	i i i i	2	i i i i	3	i i i i	4	i i i i	5	i i i i

* / higroscopice sau deliquescente; v / volatile; culoarea: a - alb; b - brun; bn - brun-negru; g - galben; ga - galben-auriu; i - incolor; n - negru; p - portocaliu; r - roșu; rb - roșu-brun

mentele triadelor din grupa VIII B, de asemenea, au capacitatea de a forma dihalogenuri, iar în cazul fierului și a majorității elementelor platine și unele trihalogenuri (tabelul 22.2). În stările de oxidare înalte, metalele din blocul *d* generează mai ușor fluoruri decât restul halogenurilor, acestea fiind adesea singurele combinații halogenate ale stărilor de oxidare superioare, corespunzătoare cu numărul grupei din care face parte metalul dat (VF_5 , MoF_6 , ReF_7 , OsF_8). În schimb, cuprul (II) și aurul (III) în combinații cu halogenul cel mai greu, iodul, nu pot realiza decât compuși în starea de oxidare (I):



Cele mai reprezentative halogenuri ale lantanoidelor corespund stării de oxidare (III), cu mici excepții, când unele dintre ele pot genera și dihalogenuri (SmX_2 , EuX_2 , YbX_2) sau tetrahalogenuri (CeF_4 , TbF_4 , PrF_4). La fel se comportă și actinoidele, în cadrul cărora primele elemente cuprinse între toriu și americium, pe lângă trihalogenuri, formează compuși eliar mai reprezentativi în stări de oxidare (IV–VI) (v. metalele tranzitionale *f*).

Așa cum oxigenul stabilizează ionii metalici în stările de oxidare înalte (OsO_4 , RuO_4) și fluorul are această capacitate (ReF_7 , OsF_8), uneori stabilizând chiar stări de oxidare superioare celor obișnuite ale metalelor, dar relativ joase, cum sînt CoF_3 , AgF_2 etc. Dealtfel, fluorurile se deosebesc mult de celelalte halogenuri metalice, mai ales structural, cristalizînd în rețele ionice tridimensionale, chiar în cazul elementelor din grupa aluminului (AlF_3 , GaF_3), la care predomină structurile moleculare (M_2X_6).

Diferențe esențiale se înregistrează și, în general, față de dihalogenuri, dibromuri și diioduri, care, spre deosebire de difluoruri, prezintă mai ales structuri stratificate sau catenare. Toate aceste comportări se datorează, în principal, ionului F^- cu volum ionic foarte mic, capabil să genereze fluoruri cu energii de rețea și călduri de formare mai mari decât a celorlalte halogenuri.

În general, capacitatea metalelor de a forma halogenuri este determinată de sarcina și raza ionilor, de afinitatea pentru electroni, de configurația ionică, de puterea polarizantă și de polarizabilitatea ionilor. Din cauza polarizării mutuale a ionilor din rețea, legătura $\text{M}-\text{X}$, chiar în cazul halogenurilor alcaline, nu este o legătură ionică pură, ci capătă un caracter parțial covalent. Pentru un cation dat, caracterul ionic al legăturii $\text{M}-\text{X}$ scade de la fluorură la iodură, pe măsură ce polarizația crește. Din contră, pentru un anion dat, acestea variază în sens invers, respectiv caracterul ionic al legăturilor crește de la halogenura de litiu la cea de cesiu. Cu alte cuvinte, iodura de cesiu este halogenura alcalină care prezintă cele mai puternice fenomene de polarizare, iar fluorura de cesiu, halogenura cu cel mai mare grad de ionicitate al legăturii.

Spre deosebire de metalele din blocul *s* care formează halogenuri cu legături esențial ionice, în afara celor de beriliu, marea majoritate a metalelor din blocul *p* generează, cu unele excepții (AlF_3 , TlX), halogenuri cu caracter predominant covalent. Printre compușii covalenți se evidențiază dimerii de tip M_2X_6 în stare solidă, ca de exemplu Al_2Br_6 , combinații deficiente în electroni, posedînd legături σ -delocalizate, tricen-trice, polielectronice. La elementele din grupele următoare, caracterul co-

Halogenuri de tip MX_n ale metalelor tranziționale d și unele proprietăți ale lor.

n	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	n
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
5			a	r							
4		a ^o g g r	v [*] rb x	b ^v g	b b						
3	a a a [*] a	vi vi ^o ab [*] vi	gv rz n bn [*]	v rz [*] v ^o n	r	v r [*] r ^o b	b		a g n -	i a ^o i	2
2		n bn [*] n n [*]	ab v [*] gb vi	v a [*] a rb [*]	rz rz [*] rz [*] rz [*]	a r ^o g g	r ab [*] v [*] n [*]	v ^o g ^o b [*] c ^o	r i g [*] i		1
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
6			i ^o g r [*] g	v n ^o	v	x	x				
5			n b b c	- b [*] n [*] -	g	v	x				
4		i a ^o a ^o g ^o	ab n ^o n ^o n	rz r v	r	x b	rb ^o	x			
3	a a a [*] a [*]	n n n n	Clusteri	Clusteri		- b n n	r br b n	n	bn	a a [*] r ^o i	2
2		n n n n				- b	- b	b r [*] rb r	i a g g		1
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
8						g					
7					g						
6				i ab n -	g v	g	g	r			
5			a ^o g [*] g ^o b ^o	g v [*] br [*] -	v n ^o a ^o -	x	x	x			
4		i a ^o i ^o g ^o	- v b c	b [*] c [*] - n	ab n r n [*]	b rb x -		g b b b	g p b -		3
3	a a [*] a a	- ab - x	a a a -	Clusteri	Clusteri	- b [*] x x	x v v v	qv v b n	- g g g	i i ^o i g ^o	2
2		- n	Clusteri	Clusteri	x - - n	- b [*] - v				g a ^o i g ^o	1

*)/Higroscopice sau delicvescente; culoarea: a-alb; ab-albastru; b-brun; br-brun-roșu; c-cenușiu; g-galben; i-incolor; n-negru; p-portocaliu; v-verde; vi-violet; r-rașu; rz-raz; a-volatil.

valent este mai pronunțat la compuşii în stările de oxidare superioare (IV, V). Metalele tranzitionale, de asemenea, formează halogenuri cu caracter pronunțat covalent în stările de oxidare înalte, această tendință observându-se deja începînd cu tetrahalogenurile. Dealtfel, în aceste stări de oxidare, ionii se stabilizează, aproape exclusiv, prin generarea de fluoruri (ReF_7 , OsF_8).

22.1. Structurile halogenurilor metalice

Structural, halogenurile metalice se pot clasifica în: halogenuri cu rețele tridimensionale, halogenuri cu rețele stratificate, halogenuri cu structuri în lanț și halogenuri moleculare.

Halogenuri cu rețele tridimensionale. Majoritatea halogenurilor cu caracter predominant ionic de tip MX_n , unde $n = 1 \dots 3$, cristalizează în rețele tridimensionale, în care ionul metalic M^{n+} realizează numere de coordinație relativ mari, cum sînt cele cubice (de tip NaCl , CsCl , CaF_2 , blendă, ReO_3), tetragonale (de tip rutil), hexagonale (de tip PdF_3 , LaF_3 , UCl_3) și altele (tabelul 22.3).

Aproape toate halogenurile metalelor alcaline și cele de argint (I) prezintă rețele cubice de tip NaCl (v. fig. 6.5) cu coordinație 6:6, iar restul monohalogenurilor, cum sînt cele de cesiu (CsCl , CsBr , CsI) și talii (TlCl , TlBr), adoptă structuri mai dense, de tip CsCl (v. fig. 6.4), cu coordinație 8:8.

Dihalogenurile metalelor se caracterizează printr-o varietate structurală mai mare decît monohalogenurile. Dintre ele, numai o parte, în special difluorurile, cristalizează în structuri tridimensionale, în rest avînd structuri stratificate. În funcție de volumul ionului metalic, difluorurile adoptă una din următoarele structuri:

— rețea cubică de tip fluorină (v. fig. 6.6), în cazul ionilor metalici voluminoși (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+});

— rețea pătratică de tip rutil (v. fig. 6.7), în cazul ionilor metalici mai puțin voluminoși (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}). În particular, unele difluoruri (CrF_2 , FeF_2 , CuF_2) au structuri de rutil deformat. Se menționează că unele difluoruri cu structură de tip rutil sînt izostructurale cu anumiți dioxizi:

MgF_2	MnF_2	FeF_2	CoF_2	NiF_2	PdF_2	ZnF_2
GeO_2	SnO_2	TiO_2	MnO_2	RuO_2	OsO_2	IrO_2

Difluorura de beriliu, BeF_2 , constituie o excepție, prezentînd o structură asemănătoare dioxidului de siliciu (β -cristobalit și α -cuart), datorită faptului că raportul razelor $\text{Be}^{2+}/\text{F}^- \sim 0,3$, este asemănător cu al dioxidului de siliciu.

Un număr restrîns de dihalogenuri de stronțiu, bariu, staniu și plumb (SrBr_2 , BaCl_2 , BaBr_2 , BaI_2 , $\alpha\text{-PbF}_2$, PbCl_2 , SnCl_2 , SnBr_2) cristalizează în rețele rombighe de tip PbCl_2 , în care ionul de metal este înconjurat de 9 ioni de halogen (fig. 22.1).

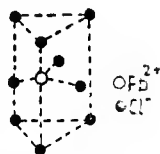


Fig. 22.1. Structura rețelei rombighe de PbCl_2 .

Halogenuri metalice cu structură tridimensională.

Tipul halogenurii	Sistemul cristalin	Numele structurii	NC M:X	Halogenuri ale metalelor de tip α și β	Halogenuri ale metalelor tranzitionale
MX	Cubic	NaCl	6:6	LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, CsF	AgF, AgCl, AgBr
	Cubic	CsCl	8:8	α -RbCl, CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, β -TlI	
	Cubic	ZnS-blendă			CuF, CuCl, CuBr, CuI
MX ₂	Cubic	CaF ₂ -fluorină	8:4	CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ , β -PbCl ₂	CdF ₂ , HgF ₂
	Rombic	PbCl ₂	9:4	SrBr ₂ , BaCl ₂ , BaBr ₂ , BaI ₂ , α -PbF ₂ , PbCl ₂ , SnCl ₂ , SnBr ₂	EuCl ₂ , SmCl ₂
	Tetragonal	TiO ₂ -rutil	6:3	MgF ₂	MnF ₂ , FeF ₂ , CoF ₂ , NiF ₂ , ZnF ₂ , PdF ₂
	Tetragonal	TiO ₂ -distor signat	6:3	CaCl ₂ , CaBr ₂ , SrCl ₂	CrF ₂ , FeF ₂ , CuF ₂ , CuCl ₂ , CuBr ₂
MX ₃	Hexagonal compact	PdF ₃			PdF ₃ , RhF ₃ , IrF ₃ , RuF ₃
	Cubic	ReO ₃	6:2		MoF ₃ , TaF ₃ , NbF ₃ , ScF ₃
	Intermediar	PdF ₃ /ReO ₃		AlF ₃	MnF ₃ , TiF ₃ , VF ₃ , CrF ₃ , FeF ₃ , CoF ₃
	Hexagonal	LaF ₃	5(6)		LaF ₃ , CeF ₃ , NdF ₃ , SmF ₃ , EuF ₃ , AcF ₃ , UF ₃ , NpF ₃ , PuF ₃ , AmF ₃
	Ortorombic	YF ₃	8(1)	BiF ₃	YF ₃ , SmF ₃ , EuF ₃ , GdF ₃ , TbF ₃ , DyF ₃ , HoF ₃ , ErF ₃ , TmF ₃ , YbF ₃ , LuF ₃ , BkF ₃ , CfF ₃
	Hexagonal	UCl ₃	9:y		LaCl ₃ , LaBr ₃ , CeCl ₃ , CeBr ₃ , PrCl ₃ , PrBr ₃ , NdCl ₃ , PmCl ₃ , SmCl ₃ , EuCl ₃ , GdCl ₃ , AcCl ₃ , AcBr ₃ , UCl ₃ , UBr ₃ , NpCl ₃ , α -NpBr ₃ , PuCl ₃ , AmCl ₃ , BkBr ₃

Trihalogenurile metalelor prezintă, de asemenea, o mare varietate de tipuri structurale, care, în mare, pot fi clasificate în rețele tridimensionale, adoptate mai ales de trifluoruri și rețele stratificate, caracteristice celorlalte trihalogenuri. Principalele structuri tridimensionale sînt:

— rețea cubică de tip ReO₃ (v. fig. 6.8), în care metalul este coordonat octaedric (ScF₃, NbF₃, TaF₃, MoF₃);

— rețea hexagonală de tip LaF₃, o structură de tranziție între o rețea cu coordinație 5 a ionului metalic, spre una cu coordinație mai mare (9), adoptată de trifluorurile de lantanoide și actinoide. Triclorurile și tribro-

murile metalelor din blocul *f* cristalizează, de asemenea, într-o rețea hexagonală dar de tip UCl_3 , în care metalul are o coordinație mare (9);

— rețea hexagonal-compactă de tip PdF_3 cu coordinare octaedrică a metalului, în cazul unor trifluoruri de metale platinice (PdF_3 , RhF_3 , RuF_3 , IrF_3);

— rețea în care împachetarea ionilor de F^- este intermediară între cea cubică de tip ReO_3 și cea hexagonală de tip PdF_3 cu coordinare octaedrică a metalului; este caracteristică trifluorurilor unor metale *3d*, cuprinse între titan și cobalt;

— rețea ortorombică de tip YF_3 cu coordinare 8(+1) a metalului, în cadrul căreia un ion de fluor se găsește la o distanță mai mare decât ceilalți opt, rețea adoptată de trifluorura de bismut și de unele trifluoruri ale metalelor din blocul *f*.

Halogenuri cu rețele stratificate. Un număr relativ mare de dicloruri și dibromuri metalice cristalizează în două tipuri principale de rețele stratificate, cu legături van der Waals între straturi (tabelul 22.4):

— rețea hexagonală de tip CdI_2 (v. fig. 6.24), adoptată de o serie de dicloruri ($TiCl_2$, VCl_2), dibromuri ($MgBr_2$, $SrBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $NiBr_2$, $CdBr_2$) și diioduri (MgI_2 , CaI_2 , GeI_2 , PbI_2 , TiI_2 , MnI_2 , FeI_2 , CoI_2 , ZnI_2 , CdI_2);

— rețea romboedrică de tip $CdCl_2$ (v. fig. 6.25), adoptată de unele dicloruri ($MgCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$), de dibromura de zinc și de diiodura de nichel.

Un caz interesant îl prezintă dibromura și diiodura de mercur, care cristalizează în rețele stratificate. Dibromura de mercur formează o rețea rombică stratificată, asemănătoare brucitei (v. fig. 6.28), puțin deformată, în care fiecare atom de metal este înconjurat octaedric de șase atomi de brom. Diiodura de mercur are o rețea tetragonală, stratificată, în care atomii

Tabelul 22.4

Halogenuri metalice cu structură stratificată.

Tipul halogenurii	Sistemul cristalin	Numele structurii	NC M:X	Halogenuri ale metalelor de tip s și p	Halogenuri ale metalelor tranzitionale
MX_2	Hexagonal	CdI_2	6:3	$SrBr_2, MgBr_2, MgI_2, CaI_2, GeI_2, PbI_2$	$YI_2, TiCl_2, TiI_2, VCl_2, MnI_2, FeI_2, CoI_2, FeBr_2, NiBr_2, ZnI_2, CdBr_2, CdI_2, CoBr_2$
	Romboedric	$CdCl_2$	6:3	$MgCl_2$	$FeCl_2, CoCl_2, NiCl_2, NiI_2, ZnBr_2, CdCl_2$
	Rombică	$HgBr_2$	6		$HgBr_2$
	Pătratică	HgI_2	4		HgI_2 - structura de tetraedre
MX_3	Romboedric	BiI_3	6:2	BiI_3, SbI_3	$ScCl_3, TiCl_3, VCl_3, TiBr_3$
	Romboedric distorsionat	$CrCl_3$	6:2	$AlCl_3, InCl_3, TiCl_3$	$CrCl_3, FeCl_3, FeBr_3$
	Ortorombic	$PuBr_3$	8:y		$NdBr_3, SmBr_3, NpBr_3, PuBr_3, AmBr_3, LaI_3, UCl_3, NpI_3, PuI_3, AmI_3, CmBr_3, CfBr_3$

de mercur sînt înconjurați tetraedric de patru atomi de iod, iar tetraedrele sînt unite prin colțuri comune, în ansamblu rețeaua fiind constituită din strate de tetraedre.

Tot în rețele stratificate cristalizează și un număr restrîns de trihalogenuri metalice, care prezintă următoarele tipuri de rețele:

— rețele romboedrice de tip BiI_3 (v. fig. 6.26), în care ionul metalic este coordonat octaedric, proprii unor tricloriguri (ScCl_3 , TiCl_3 , VCl_3 , tribromuri TiBr_3), precum și triiodurilor de stibiu și bismut;

— rețele romboedrice de tip CrCl_3 , analoge rețelei de CdI_2 , dar distorsionate, în care ionul metalic este coordonat octaedric. În afară de triclorigura de crom, în astfel de rețele mai cristalizează triclorigurile de aluminii, indiu, talii și fier;

— rețele ortorombice de tip PuBr_3 , în care metalul are coordinața opt, adoptate de unele tribromuri și triioduri de lantanoide și actinoide.

Halogenuri cu structuri în lanț. O parte din halogenurile metalelor, structural, se remarcă prin existența unor lanțuri formate din octaedre MX_6 unite prin muchii, cum este cazul $\beta\text{-TiCl}_3$, substanță fibroasă, a tetraiodurilor de niobiu și tantal, ori a tetraclorurii de zirconiu (fig. 22.2). În alte structuri, lanțurile de octaedre constau din unirea acestora prin vîrfuri comune (BiF_5 , UF_5).

Deosebit de interesantă este structura trihidratului tetrafluorurii de hafniu, $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, alcătuită din lanțuri antiprismatice unite prin punți de fluor, fapt care conferă acestui polimer un aspect filiform (v. fig. 6.35.)

Halogenuri moleculare. O parte din trihalogenurile metalice și cele corespunzătoare stărilor de oxidare înalte (IV—VI), din cauza legăturilor cu caracter predominant covalent, au structuri moleculare, mai ales în stare solidă, în unele cazuri în topituri sau în stare gazoasă (tabelul 22.5). Printre ele se numără tribromurile și triiodurile de aluminii, galiu și indiu, ale căror cristale moleculare sînt alcătuite din molecule dimere, M_2X_6 , rezultate structural prin unirea a două tetraedre printr-o muchie comună (v. fig. 6.17).

În topitură și triclorigura de aluminii își schimbă structura, trecînd din hexagonal stratificată (în stare solidă) în structură moleculară, dimeră Al_2Cl_6 . Dealtfel, în stare de vapori dimerizează toate trihalogenurile de aluminii și omologi ai săi.

O altă trihalogenură, care atît în stare solidă cît și de vapori se află dimerizată, este triclorigura de aur, Au_2Cl_6 , cu structură plană (fig. 22.3). Tribromura de aur, AuBr_3 , și triclorigura de fier, FeCl_3 , se comportă asemănător în stare de vapori.



Fig. 22.2. Structura catenară în zigzag a ZrCl_4 .

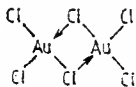


Fig. 22.3. Structura plană a triclorigurii de aur dimerizate.

Halogenuri metalice cu structură moleculară.

Tipul halogenurii	Rețeaua cristalină	Simetria și NC (M)	Caracteristici și starea de agregare	Halogenuri moleculare
M_2X_2	Tetragonală	Octaedric distorsionat, 6	Molecule liniare	$Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2I_2$
MX_2	Rombică	Octaedric distorsionată, 6	Molecule liniare	$HgCl_2$
MX_3	Romboedrică	Tetraedrică defarmată, 4	Dimeri M_2X_6 , cristalină	$AlBr_3, AlI_3, GaBr_3, GaI_3, InBr_3, InI_3, AuCl_3$
	Cubică	Cubică, 8	Dimeri M_2X_6 , vapori Dimeri Al_2Cl_6 , topitură Cristalină	$AlCl_3, AlBr_3, AlI_3, GaCl_3, GaBr_3, GaI_3, InCl_3, InBr_3, InI_3, AuCl_3, AuBr_3, FeCl_3, AlCl_3$ $SbF_3, SbCl_3$
MX_4	Cubică	Octaedrică, 6	Molecule tetraedrice	$GeI_4, SnI_4, TiBr_4, TiI_4$
	Monoclinică	Antiprismatică, 8		$ThF_4, PaF_4, UF_4, NpF_4, PuF_4, AmF_4, CmF_4, \alpha-ZrF_4, HfF_4, CeF_4, PrF_4, TbF_4, DyF_4$
MX_4	Cubică	Dodecaedrică, 8	Molecule tetraedrice	$UCl_4, ThCl_4, ThBr_4, PuCl_4, NpCl_4, PaBr_4$
		Octaedrică, 6	Polimer	SbF_5
MX_5	Monoclinică sau rombică	Octaedrică, 6	Dimeri M_2X_{10} , cristalină	$NbCl_5, TaCl_5, TaBr_5, TaI_5, MoCl_5$
	Hexagonal compactă	Octaedrică, 6	Cristalină, ușor volatilă	$UCl_6, \alpha-WCl_6$
MX_6	Cubică centrată	Cubică, 8	Molecule octaedrice, cristale volatile	IrF_6, OsF_6
	Cubică centrată	Cubică, 8	Molecule octaedrice, vapori	$MoF_6, WF_6, UF_6, NpF_6, PuF_6, OsF_6$

Tetraiodurilor de germaniu, staniu și titan le sunt proprii structurile moleculare alcătuite din rețele cubice, în care o parte din poziții sunt ocupate alternativ de molecule tetraedrice de MI_4 (v. fig. 6.18). În stare de vapori se distruge rețeaua cubică, fiind identificate molecule de tip MI_4 . Structuri analoge prezintă și tetraclorurile de toriu, protactiniu, uraniu și neptuniu, tetrabromurile de toriu și protactiniu, în care metalul din moleculele tetraedrice, în ansamblul rețelelor cristaline, realizează octacoordinanță dodecaedrică. Tetrafluorurile de zirconiu și hafniu ($\alpha-ZrF_4$, HfF_4), întocmai ca și fluorurile unor lantanoide (CeF_4 , PrF_4 , TbF_4 , DyF_4) și actinoide (ThF_4 , PaF_4 , UF_4 , NpF_4 , PuF_4 , AmF_4 , CmF_4), formează rețele moleculare, monoclinice, în care metalul realizează coordinație opt de tip antiprismatic.

Cercetări recente au stabilit că trihidratul tetrafluorurii de zirconiu, $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, este un compus dimer rezultat, din punct de vedere structural, prin unirea a două dodecaedre printr-o muchie comună, având doi atomi de fluor în punte (v. fig. 6.35), compus care poate fi scris sub forma: $[(H_2O)_3F_3ZrF_2ZrF_3(H_2O)_3]$.



Fig. 22.4. Structura pentafluorurii de stibiu (SbF_5).

O altă grupă de structuri moleculare se întâlnește la unele pentahalogenuri de niobiu (NbCl_5), tantal (TaCl_5 , TaBr_5 , TaI_5) și molibden (MoCl_5), care formează rețele monoclinice sau rombice constituite din molecule dimere, M_2X_{10} , alcătuite din grupe de câte două octaedre unite printr-o muchie comună. Deosebit de interesantă este structura pentafluorurii de stibiu, SbF_5 , compus polimer cu atomul de stibiu hexacoordinat (fig. 22.4), fapt care justifică starea de agregare lichidă în condiții normale, cu o viscozitate variabilă în funcție de gradul de polimerizare.

Dintre puținele hexahalogenuri pe care le pot forma metalele, hexafluorurile de iridiu și osmiu (IrF_6 , OsF_6), substanțe volatile, au rețele cubice centrate alcătuite din molecule octaedrice. Structuri analoge au și alte hexafluoruri metalice, dar în stare de vapori (MoF_6 , WF_6 , UF_6 , NpF_6 , PuF_6 , OsF_6). Hexafluorurile de wolfram și uraniu (WCl_6 , UCl_6) au rețele moleculare de tip hexagonal-compact, în deplin acord cu ușoara lor volatilitate, hexafluorura de uraniu fiind cea mai volatilă dintre fluoruri.

Un caz particular de rețele moleculare se întâlnește la halogenurile covalente de mercur (I), ale căror rețele tetragonale sînt alcătuite din molecule liniare de $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$, unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. În cristale, deoarece fiecare atom de mercur mai este suficient de aproape de alți patru atomi de halogeni din moleculele vecine, în final realizează o coordinație octaedrică deformată (fig. 22.5). Dintre halogenurile de mercur (II) numai diclorura cristalizează în rețea moleculară, tot tetragonală, care conține molecule liniare $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ sub formă de unități distincte. În mod analog, atomul de mercur realizează cu atomii de clor din moleculele vecine o coordinație octaedrică deformată.

22.2. Culoarea halogenurilor

Culoarea halogenurilor metalice este determinată, în special, de natura ionilor metalici, de structura lor electronică, de tipul orbitalilor în care sînt plasați electronii învelișului exterior și de numărul electronilor. Totodată,

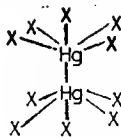


Fig. 22.5. Modul de realizare a coordinației octaedrice a mercurului în cristalele de Hg_2X_2 , unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

ea este influențată și de vecinătatea ionilor de halogenură, precum și de mediul înconjurător, mai ales în soluții de natura solventului.

În cazul metalelor de tip *s* și *p* cu înveliș electronic de gaz rar, ionii metalici care participă la formarea halogenurilor, cu excepția celor de tip *p* care apar și în alte stări de oxidare decât cele caracteristice, posedă configurație electronică stabilă de gaz rar. Neavând electroni exteriori capabili să realizeze tranziții într-un orbital superior, ionii de acest gen sînt incolori. Așa se explică de ce toate halogenurile metalelor de tip *s* și majoritatea celor de tip *p* sînt alb-ineclore. Doar cîteva bromuri (SnBr_2 , InBr_3 , TlBr_3) și aproape toate iodurile metalelor de tip *p* sînt colorate în diferite nuanțe de galben, triiodura de talii și tetraiodura de staniu sînt brune, iar triiodurile de stibiu și bismut — roșii. Diiodura de plumb se remarcă prin proprietatea de a-și schimba culoarea galbenă, la încălzire, în roșu-cărămiziu-brun, redevenind galbenă prin răcire.

În cazul halogenurilor de metale tranziționale care conțin ioni foarte variați colorați, culoarea se atribuie existenței de electroni necuplați în orbitalii *d* (v. tabelul 22.2). De aceea, halogenurile ale căror ioni metalici au configurație d^0 , cum sînt halogenurile elementelor din grupa scandiului, ori trihalogenurile elementelor din grupa titanului (cu excepția iodurilor) sînt practic ineclore. Asemănător se comportă și halogenurile care conțin ioni metalici cu configurație d^1 , cum sînt cele corespunzătoare elementelor din grupa zincului, cuprului (I), AgCl și Hg_2Cl_2 . În general, culorile puțin intense ale halogenurilor solide, pe baza teoriei câmpului cristalin (TCC), apar în urma unor tranziții $d-d$ între nivelele rezultate din configurația d^n a ionului metalic, sub influența câmpului creat de ionii de halogenură din vecinătatea sa.

Prezența eului în cazul ionilor cu orbitali *d* parțial ocupați este consecința unui transfer de sarcină, care, necesitînd o energie superioară tranzițiilor $d-d$, determină deplasarea absorbției din domeniul UV în cel vizibil și ea atare apariția eului. De regulă, halogenurile metalelor tranziționale *d* în stările de oxidare superioare prezintă culori deschise spre galben (NbX_5 , OsF_6 , IrF_6 , UF_6 , ReF_7 , OsF_8) și culori închise pînă la brun-negru, în stările de oxidare cele mai joase (TiX_2 , VBr_2 , CdI_2 , PdI_2 , PtI_2 etc.)

În stările de oxidare intermediare pot fi întîlnite cele mai diferite culori: de la galben, portocaliu, roșu, verde, violet, albastru, brun la negru (v. tabelul 22.2). Variații de culoare se observă chiar în cadrul unei serii de halogenuri într-o anumită stare de oxidare, pentru un metal dat, culoarea putîndu-se modifica de la fluorură la iodură. De exemplu:

CoF_2	CoCl_2	CoBr_2	CoI_2
Roz-roșie	Albastră	Verde	Galbenă

Alteori culoarea nu se modifică în cadrul unei serii de halogenuri. De exemplu, dihalogenurile de mangan în stare solidă sînt practic toate roz, iar cele de titan, negre. În cazul halogenurilor care pot cristaliza cu un număr de molecule de apă, se observă schimbări de culoare în raport cu aceleași substanțe anhidre. De exemplu:

CrCl_3 alb;	$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ albastru-închis;
CrCl_3 verde;	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ violet;
CoCl_2 albastru-deschis;	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ roșu;
CuCl_2 brun-închis;	$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ albastru;

Aceste fenomene se datoresc coordinării moleculelor de apă în jurul cationilor, în rețea fiind, de regulă, prezenți ioni tetra- sau hexahidrați.

În soluții apoase, culoarea halogenurilor anhidre se modifică, de asemenea, în raport cu cea din cristale, tot datorită hidratării ionilor metalici, care, practic, se găsesc aproape în exclusivitate sub formă de aquacationi colorați. De exemplu:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ albastru	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ verde
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ violet-verde	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ roz
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ slab-verde	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ violet-verde.

La ionii metalici cu capacitate mare de complexare, în soluții apoase se stabilesc echilibre între mai multe specii de aquaioni, cunoscute sub denumirea de *izomerie de hidratare*.

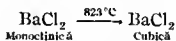
22.3. Stabilitatea și comportarea la încălzire

Halogenurile metalelor cu structură ionică sînt deosebit de stabile termic, în grupe entalpiile de formare pentru un halogen dat crescînd cu masa atomică a metalului, excepție făcînd fluorurile. De asemenea, în cadrul aceluiași metal, ele scad de la fluorură la iodură.

În consecință, halogenurile ionice au puncte de topire și de fierbere înalte, în cazul halogenurilor alcaline fiind cuprinse între 450–967°C, respectiv 1170–1676°C. Comportarea se datorește forțelor de natură electrostatică ce asigură coeziunea rețelilor cristaline ionice.

Pentru un metal dat, punctele de topire și de fierbere scad de la fluorură la iodură, datorită energiei de rețea, a cărei valoare scade în aceeași direcție, odată cu creșterea razei ionice în seria $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Totodată, în cadrul unei grupe, pentru un halogen dat, punctele de topire și de fierbere scad cu creșterea numărului atomic al metalului, cu excepția primului element (Li respectiv Be).

La încălzire puternică, halogenurile alcaline se evaporă mai ales sub formă de molecule asociate M_2X_2 , în cazul LiF chiar sub formă de trimeri $(\text{LiF})_3$. Clorurile de potasiu și cesiu sublimază la 1500°C respectiv la 1290°C, iar CaF_2 devine luminescentă la temperatura de topire. Dealtfel, acestea din urmă se remarcă prin mare stabilitate la temperaturi înalte, chiar față de agenți reducători, proprietate care îi conferă utilizări importante la confecționarea creuzetelor în care se elaborează metalele (U etc.) pe cale metalotermică. Prin încălzire puternică KCl și CaBr_2 se descompun, iar BaCl_2 monoclinică se transformă în varietate cubică:



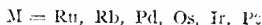
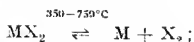
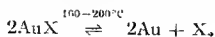
Clorurile, bromurile și iodurile covalente ale metalelor polivalente se caracterizează printr-o stabilitate mai mică decît a fluorurilor corespunzătoare. În acest sens, metalele de tip *p* din grupele IVA și VA, în stările de oxidare superioare, formează tetra- respectiv pentafluoruri și cloruri (excepție BiCl_5), pe cînd plumbul stibiul și bismutul nu pot forma bromu-

rite și iodurile corespunzătoare. Din cauza caracterului covalent și al stabilității precare, la temperatura camerei, aceste halogenuri se află fie sub forma unor lichide uleioase (GeCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 , SbF_5 , SbCl_5), fie în stare gazoasă (GeF_4), în comparație cu omologii lor în stările de oxidare inferioare, substanțe solide cu puncte de topire mai ridicate. Clorurile, bromurile și iodurile covalente ale metalelor polivalente, în general, au o stabilitate mai mică decât a fluorurilor.

Comportări asemănătoare se întâlnesc și la halogenurile metalelor tranziționale. De exemplu, molibdenul, ruteniul, osiul, paladiul, uraniul, neptuniul și plutoniul, în starea de oxidare (VI), formează numai hexafluoruri (excepție UCl_6), iar în stări mai înalte de oxidare, metalele de tip *d* nu sunt reprezentate decât prin ReF_7 și OsF_8 . Unele halogenuri ale lor sunt atât de instabile, încât nu pot fi păstrate decât la temperaturi scăzute: CoCl_3 (-60°C), MnCl_3 (-40°C), VBr_4 (-20°C) și MnCl_4 (-10°C), care prin încălzire se descompun, trecând în dihalogenuri cu degajare de halogen. La temperatura camerei, CrCl_4 și WF_6 se află în stare gazoasă, iar tetraclorurile de titan și vanadiu, tetrafluorurile de mangan și iridiu precum și pentafluorura de vanadiu sunt lichide. Tetrafluorura de mangan există numai în soluție.

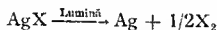
Halogenurile metalice moleculare posedând rețele cristaline în care coeziunea este asigurată de forțe slabe de tip van der Waals, de asemenea, au puncte de topire și de fierbere scăzute. În opoziție cu halogenurile ionice, la cele moleculare, punctele de topire și de fierbere, cu excepția fluorurilor, variază invers, respectiv pentru un metal dat scad de la iodură la fluorură, iodura având valorile cele mai ridicate, iar clorura cele mai scăzute. Comportarea se datorește deformabilității halogenilor care crește în același sens, $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, determinând o creștere a forțelor de atracție între molecule, în urma efectului de dispersie.

Halogenurile de aur (I) și (III) și ale elementelor platinice în stare de oxidare (I) și (IV) se descompun termic în elemente. De exemplu:

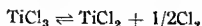


În particular, AuI se descompune lent chiar la temperatura camerei.

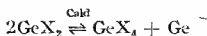
Halogenurile de argint se descompun în elemente, sub acțiunea luminii, proprietate utilizată în tehnica fotografică, bromura de argint fiind cea mai sensibilă:



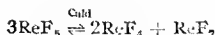
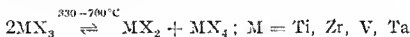
Unele trihalogenuri (VBr_3 , FeCl_3) și tetrahalogenuri (CrX_4 , MoX_4 , PtX_4), prin încălzire, se descompun în dihalogenură și halogen:



Dintre dihalogenurile metalelor de tip p , cele de germaniu, prin încălzire, disproporționează:



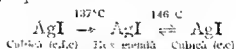
Disproporționarea este o proprietate aproape generală a halogenurilor de metale tranzitionale aflate în stări de oxidare intermediare, care, prin încălzire, se descompun formînd un amestec de halogenuri în stare de oxidare superioară și inferioară. Printre acestea se află trihalogenurile de titan, zirconiu, vanadiu și tantal, tetrahalogenurile de vanadiu, niobiu, și reniu și pentahalogenurile de reniu:



La încălzire unele halogenuri metalice sublimază sau distilă (v. tabelele 22.1 și 22.2), pe această cale putîndu-se purifica sau îndepărta din anumite sisteme.

Un număr restrîns de halogenuri, prin încălzire, își schimbă culoarea. Printre acestea se remarcă diiodura de plumb, care de la galben trece la roșu-brun la cald, redevenind galbenă la rece (*fenomen de termocromie*). De asemenea, toate halogenurile de argint, prin încălzire, își schimbă culoarea. În particular, clorura de argint, prin topire, devine galbenă, portocalie și după solidificare își mărește volumul. Diiodura mercurică (Hg_2I_2) la început se colorează în portocaliu, apoi în roșu, după care se topește trecînd într-un lichid negru. La răcire fenomenul este reversibil.

Alte halogenuri, sub acțiunea căldurii, își modifică structura cristalină. Acesta este cazul iodurii de argint, care, în funcție de temperatură, prezintă trei modificări polimorfe:



Diiodura de mercur tetragonală, roșie, încălzită la 127°C se transformă în modificatie galbenă, cubică.

22.4. Solubilitatea și comportarea față de apă

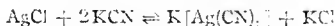
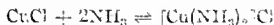
Halogenurile metalelor prezintă solubilități foarte diferite față de apă, în linii mari putînd fi clasificate în:

- halogenuri ușor solubile în apă, disociabile, fără hidroliză;
- halogenuri greu solubile în apă, slab disociabile, cu proprietatea de a forma complecși în contact cu agenți complecșanți, care nu hidrolizează aproape de loc;
- halogenuri hidrolizabile în contact cu apa, uneori și cu umiditatea din aer, cu atît mai intens cu cît starea de oxidare a metalului este mai mare și raza ionului mai mică.

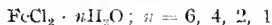
Halogenurile metalelor de tip *s* și *p* (în stările de oxidare inferioare) sînt ușor solubile în apă, cu excepția majorității fluorurilor care se dizolvă greu în apă, singurele fluoruri solubile fiind BeF_2 , GeF_4 și SnF_4 . Trihalogenurile de aluminiu, galiu și indiu se dizolvă în apă violent, cu degajare de căldură. Prin evaporare din soluțiile apoase, se depun cristale de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. La fei în cazul beriliului se separă cristale de $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_2$. Trihalogenurile de stibiu și bismut, în contact cu apa, hidrolizează trecînd în oxihalogenuri de tip MOX . O comportare interesantă o au halogenurile de taliu (I) a căror solubilitate este comparabilă cu a celor de argint. Astfel, pe cînd fluorura este solubilă, toate celelalte halogenuri sînt greu solubile în apă.

Halogenurile metalelor tranziționale au solubilități foarte diferite în apă. Printre cele mai greu solubile se află fluorurile de cupru (I) și aur (I), difluorurile de lantanoide, crom, mangan, zinc, cadmiu și de elemente platinice, și trifluorurile de scandiu, ytriu, lantan, de lantanoide și de crom. În opoziție cu acestea, difluorurile elementelor din grupa titanului, din triada fierului, cele de mercur, precum și fluorura de argint se dizolvă ușor în apă. Această comportare a fluorurilor metalice, în general, este atribuită dimensiunilor foarte mici ale ionului de F^- în comparație cu ale ionilor metalici, energiilor de rețea ale fluorurilor și energiilor de hidratare care descrește mai repede decît primele, odată cu numărul atomic al metalului. Printre clorurile, bromurile și iodurile greu solubile se numără și cele de Hg_2X_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, halogenurile de cupru (I), argint (I) (excepție AgF), majoritatea dihalogenurilor de elemente platinice (excepție IrCl_2 , PdCl_2). Halogenurile metalelor corespunzătoare stărilor de oxidare superioare, cu legături predominant covalente, au proprietatea de a fi solubile în solvenți organici (alcooli, eteri, CS_2 , CCl_4 , benzen etc.). Așa se comportă tetraclorurile de titan și zirconiu, pentaahalogenurile de niobiu și tantal, hexahalogenurile de wolfram etc.

Halogenurile metalelor tranziționale, greu solubile, pot fi solubilizate prin tratare cu agenți formatori de complexe cum sînt amoniacul, cianurile alcaline etc. În felul acesta se pot solubiliza halogenurile de cupru (I) și argint. De exemplu:



La evaporarea din soluții concentrate, numeroase halogenuri au proprietatea de a se separa cristalohidrați cu 0,5—12 molecule de apă, uneori fiind cunoscute, pentru o halogenură dată, mai multe specii de cristalohidrați. De exemplu:



Dacă la halogenurile alcaline tendința de a forma cristalohidrați este foarte scăzută, la dihalogenuri ea este aprcape un fenomen general, principalii derivați fiind cu 2, 4, 6 molecule de apă. Trihalogenurile au o tendință mai mică de a se separa cristalohidrați, cei mai frecvenți fiind cu 4 sau 6 molecule de apă. Printre puținele halogenuri superioare cu stabilitate mai mare la hidroliză, care pot separa cristalohidrați, se află dihidrații de TiF_4 ,

SbF₄, trihidrații de GeF₄, ZrF₄ și tetrahidrații de SnCl₄, SnBr₄, ZrBr₄. În particular, unele dintre aceste halogenuri prezintă fenomenul de izomerie de hidratare.

Un număr destul de mare de dihalogenuri și trihalogenuri, într-o mai mică măsură fluorurile, sînt foarte higroscopice sau delicvescente (v. tabelele 22.1 și 22.2). În stările de oxidare înalte, numărul lor se rezumă la cîteva tetra- și pentahalogenuri higroscopice sau delicvescente.

22.5. Hidroliza halogenurilor

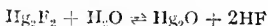
Cu excepția halogenurilor ionice, toate celelalte halogenuri solubile ale metalelor în contact cu apa, uneori și cu aerul umed, dau naștere la procese complicate de hidroliză, care în cazul compușilor instabili sînt însoțite și de reacții oxido-reducătoare, cu degajare de hidrogen, respectiv oxigen, adesea fiind dominate de reacții de disproportionare. Hidroliza este cu atît mai intensă cu cît metalul se află într-o stare de oxidare mai înaltă, raza ionică este mai mică și halogenura mai instabilă. Totodată, procesul este influențat și de alți factori cum sînt: temperatura, *pH*-ul, concentrația și natura anionului.

Halogenurile solubile ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, în afară de cele de beriliu, nu reacționează cu apa la rece sau la cald. Halogenurile de beriliu ale metalelor de tip *p* și tranzitionale cu legături covalente sau cu caracter scăzut de ionicitate manifestă o tendință accentuată de a hidroliza în contact cu apa, din care cauză unele din ele nici nu pot exista în soluții apoase.

Dintre monohalogenuri, cele de aur se descompun în soluții apoase, în urma unei reacții de disproportionare cu separare de aur metalic:



De asemenea, difluorura de mercur (I) hidrolizează conform reacției:

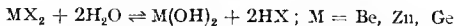
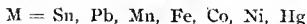
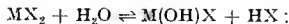


În general, difluorurile metalelor au tendința să hidrolizeze diferit de restul halogenurilor omologice. Astfel, cele de cupru și zinc hidrolizează cu separare de oxizi:



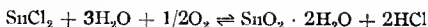
iar difluorura de mangan trece în oxifluorură, MnOF.

Marea majoritate a dihalogenurilor metalice cu celelalte specii de halogeni, prin hidroliză, formează săruri bazice M(OH)X sau hidroxizi M(OH)₂:

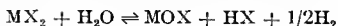


La cald, unii produși de hidroliză trec în stări de oxidare superioară sau evoluează la dioxizi, cum este cazul Fe(OH)₂ care trece în Fe(OH)₃ și a transformării Mn(OH)₂ în MnO₂, sub acțiunea oxigenului din aer.

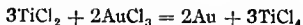
Dacă hidroliza diclorurii de staniu are loc în prezență de oxigen se obține dioxid hidratat:



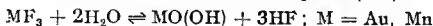
Dihalogenurile instabile de titan, zirconiu și vanadiu, în soluții apoase, hidrolizează oxidându-se simultan la oxihalogenuri de tipul MOX, cu degajare de hidrogen:



La fel se comportă și dihalogenurile unor lantanoide (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb). Halogenurile de acest gen manifestă caracter puternic reducător:



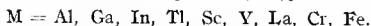
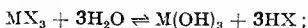
Trifluorurile metalelor, de asemenea, se evidențiază prin proprietatea de a hidroliza diferit decât celelalte trihalogenuri. De exemplu, trifluorurile de mangan și aur trec în oxihidroxizii de tip MO(OH):



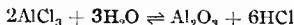
iar trifluorura de molibden hidrolizează, oxidându-se până la MoO₃, cu degajare de hidrogen:



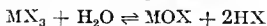
Triclorurile, tribromurile și în măsură mai mică triiodurile metalelor hidrolizează separând hidroxizi:



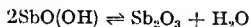
Reacția triclorurii de aluminiu cu apa este energetică, iar cu umiditatea din aer fumegă datorită hidrolizei până la oxid:



Trihalogenurile de stibiu, bismut și vanadiu, în contact cu apa, separă săruri bazice greu solubile, de tipul MOX:



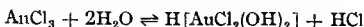
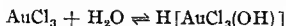
săruri care conțin ioni de SbO⁺ — *stibil*, BiO⁺ — *bismutil* respectiv VO⁺ — *vanadil*. În realitate, hidroliza triclorurii de stibiu, SbCl₃, decurge în etape, cu formarea intermediară a unor compuși bazici (SbOCl, SbO(OH)), ajungând în cele din urmă la trioxidul de diantimoniu:



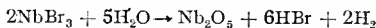
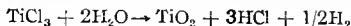
În exces mare de apă, reacția poate fi totală:



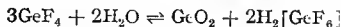
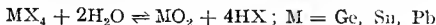
Triclorura de aur, AuCl₃, la interacția cu apa formează acizi complecși în echilibru, printre care acidul H[AuCl₃(OH)] predomină:



O serie de trihalogenuri nestabile, cum sînt cele de titan, zirconiu, hafniu, niobiu și tantal, în contact cu apa hidrolizează cu degajare de hidrogen și formare de oxizi în stări de oxidare superioare:

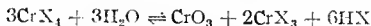
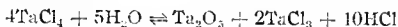


În comportarea față de apă a tetrahalogenurilor de metale din grupele IVA și B, se constată unele deosebiri. Astfel, pe cînd toate speciile de tetrahalogenuri de germaniu, staniu și plumb hidrolizează puternic cu apa, trecînd în dioxizii corespunzători hidratați, în cazul germaniului și staniului ($\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), hidroliza tetrafluorurii de germaniu decurge și cu formarea de $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$:

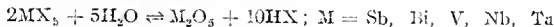


În schimb, cu excepția tetrafluorurilor care sînt stabile și greu solubile în apă dintre celelalte tetrahalogenuri ale metalelor din grupa IVB, numai cele de titan hidrolizează cu formare de aquaoxid, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, în rest halogenurile de zirconiu și hafniu generînd ioni polimerizați de tipul $[\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, în prezent fiind contestată existența oxoanionilor de TiO^{2+} — *titanil*, ZrO^{2+} — *zirconil* și HfO^{2+} — *hafnil*, precum și a oxihalogenurilor de tip MOX_2 , unde $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$.

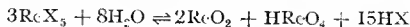
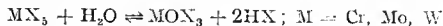
La metalele pentru care starea de oxidare (IV) este o stare intermediară, se remarcă tendința de hidroliză însoțită de fenomenul de disproporționare. De exemplu:



Trecînd la stări de oxidare mai înalte, procesele de hidroliză se intensifică și se generalizează. Astfel, în cazul pentahalogenurilor corespunzătoare metalelor din grupele VA și VB, în contact cu apa, acestea se transformă în pentaoxid de dielement:

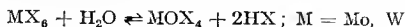


Pentahalogenurile celorlalte metale, care pot funcționa și în starea de oxidare (V), generează oxihalogenuri de tip MOX_3 , cum este cazul celor de cromo, molibden și wolfram, sau disproporționează, așa cum se întîmplă cu cele de reniu:



Hexahalogenurile metalelor, de asemenea, au comportări diferite:

— Derivații metalelor din grupa VIB, cu excepția cromului, hidrolizează, formînd oxihalogenuri de tip MOX_4 :



Principalele tipuri de oxihalogenuri ale metalelor.

Starea de oxidare a metalului	Oxihalogenuri simple	Oxihalogenuri complexe
III	MOX ; $M = Sb, Bi, Sc, Y, La, Cr, Mo$	$[MoOBr(H_2O)_4]$; $[Au(OH)X_3]$
IV	MOX_2 ; $M = Ti, Zr, Hf, V, W$	$H_2[MOF_4]$; $M = Ti, Zr, Hf$; $K_2[MOF_4]$; $M = V, Nb$; $M^{IV}[VOF_5]$
V	MOX_3 ; $M = Sb, Y, Nb, Ta, Mo, Re$	$M^{IV}[MOX_4]$; $M = Bi, V, Nb, W, Ta, Re$; $M^{IV}_2[MOF_5]$; $M = Nb, Mo, W, Ta, Re$; $M^{IV}_3[MOF_6]$; $M = Bi, Nb, Ta$; $M^{IV}_4[NbOF_7]$
VI	MO_2X_2 ; $M = Cr, Mo, W, Re$; MOX_4 ; $M = Mo, W, Re, Ru, Os, Ir, Pt$	$M^{IV}_2[MO_3X_2]$; $M = Mo, Os$; $M^{IV}_3[MO_3X_3]$; $M = Mo, W$; $M^{IV}_2[MO_2X_4]$; $M = Mo, W, Ru, Os$

Cromul (VI), din cauza tendinței foarte mari de hidroliză, nu poate genera decât oxihalogenuri de tipul CrO_2X_2 , în care este prezent ionul *cromil* — CrO_2^{2+} . Aceiași fenomen se constată și la uraniu și unele elemente transuraniene, care formează oxihalogenuri de tipul AnO_2X_2 , unde $An = U, Np, Pu, Am$, conținând ion de UO_2^{2+} — *uranil*, NpO_2^{2+} — *neptunil*, PuO_2^{2+} — *plutonil* respectiv AmO_2^{2+} — *americil*.

— Hexahalogenurile metalelor din grupa VIIB (tehneciu și reniu) se descompun hidrolitic, disproporționând:



Singura octahalogenură cunoscută, OsF_8 , la hidroliză trece în tetraoxidul corespunzător, OsO_4 .

22.6. Oxihalogenuri

Prin hidroliză sau pe alte căi, s-au putut prepara și izola oxihalogenuri simple sau complexe (tabelul 22.6). Cu toate că la multe elemente nu se cunosc, în unele stări de oxidare, halogenuri normale cu unii halogeni sau cu toți halogenii, la acestea s-au preparat oxihalogenuri. De exemplu, la crom (VI), deși nu se cunoaște nici o halogenură obișnuită, s-au sintetizat aproape toate halogenurile de crom CrO_2X_2 ; $X = F, Cl, Br$, la fel la molibden, căruia îi corespunde o pentabronură normală, s-au sintetizat oxihalogenurile complexe: $M^{IV}_2[MoOBr_5]$ și $M^{IV}_2[MoOBr_4]$ etc.

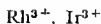
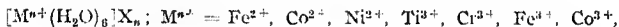
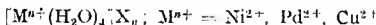
22.7. Capacitatea halogenurilor de a forma complecși

Halogenurile metalice se remarcă prin capacitatea de a forma numeroase combinații complexe de stabilități diferite și cu numere de coordonare cuprinse între 2 și 8, în funcție de stările de oxidare în care se află

metalul. Printre clasele mai reprezentative pe care acestea le formează se află aquasărurile, amminele și halogenocomplecși.

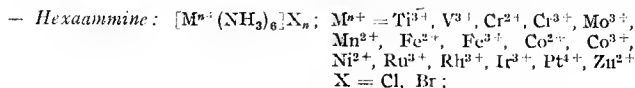
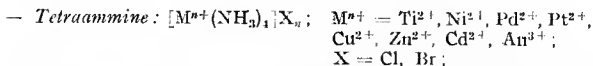
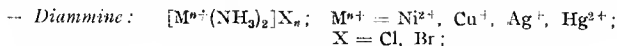
Aquasăruri. La metalele de tip *s* și *p* reține atenția $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ — cristale monoclinice incolore, care se separă din soluțiile clorhidrice de BeCl_2 și hidrații de tipul $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^+\text{X}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, obținuți prin evaporarea soluțiilor apoase de trihalogenuri de aluminiu.

Metalele tranziționale au o capacitate mai mare de a forma aquacomplecși, dintre care unii pot fi separați în stare cristalină. Cei mai importanți sînt de tipul:



Clorurile aquacomplecșilor de titaniu (III), vanadiu (III), crom (III) și cobalt (II) prezintă izomeri de hidratare.

Ammine complexe. Cu amoniacul, halogenurile metalice, mai ales clorurile și bromurile, formează ammine complexe care pot fi clasificate în:



Halogenocomplecși. Monohalogenurile de cupru, argint și aur formează halogenuri complexe de tipul $\text{M}^+[\text{MX}_2]$, iar cele de argint și cu $\text{NC} = 3$ și 4. Stabilitatea acestora descrește în ordinea: $[\text{MX}_2]^- > [\text{MX}_3]^{2-} > > [\text{MX}_4]^{3-}$.

Dihalogenurile de staniu, plumb, mangan, fier, cobalt și zinc dau complecși cu $\text{NC} = 3, 4$ și 6 , de tipul $\text{M}^+[\text{MX}_3]$, $\text{M}_2^+[\text{MX}_4]$ și $\text{M}_4^+[\text{MX}_6]$ cu aproape toți halogenii (tabelul 22.7). Dihalogenurile de nichel, cupru, cadmiu și mercur generează numai complecși cu $\text{NC} = 2$ și 3 (excepție $\text{K}_2[\text{CdBr}_4]$), cu majoritatea halogenurilor. La beriliu se cunosc numai complecși cu $\text{NC} = 3$, pentru derivații cu clor și brom.

Trihalogenurile de stibiu, bismut, scandiu, ytriu, lantan, vanadiu, crom, mangan, fier, ruteniu, uraniu și plutoniu formează complecși cu $\text{NC} = 4, 5, 6$, de tipul $\text{M}^+[\text{MX}_4]$, $\text{M}_2^+[\text{MX}_5]$ și $\text{M}_4^+[\text{MX}_6]$, mai ales cu fluorul și clorul, mai puțin cu bromul și iodul. Trihalogenurile de aluminiu, talu, lantan, moliбden și fier realizează numai complecși cu $\text{NC} = 4$

Capacitatea unor halogenuri metalice de tip MX_n (unde $n = 1-4$) de a forma halogenocomplecși.

Haloge- nura	$M^I[MX_2]$			$M^I[MX_3]$			Haloge- nura	$M^I[MX_4]$			$M^I[MX_5]$			$M^I[MX_6]$			Haloge- nura	$M^I[MX_6]$			$a-M^I[MF_7]$ $b-M^I[MF_8]$		
	F	Cl	Br	I	F	Cl		Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br		I	a	b			
CuX	x	x		x				AlX ₃	x	x	x				x	x	GeX ₄	x	x				
AgX	x	x	x		x	x	x	GaX ₃ , InX ₃							x	x	SnX ₄	x	x	x	x		x
AuX	x	x						TlX ₃	x	x				x	x	x	PbX ₄	x	x	x			x
	$M^I[MX_3]$	$M^I[MX_4]$	$M^I[MX_6]$	SbX ₃	x	x	x	x	x				x	x			TiX ₄	x	x	x			
				BiX ₃	x	x	x	x			x	x				ZrX ₄	x	x	x				
				ScX ₃ , YX ₃	x						x					HfX ₄	x				x		
				LaX ₃	x	x	x				x	x	x			CrX ₄	x						
				TiX ₃							x						MnX ₄	x	x				
BeX ₂	x	x		VX ₃	x								x				TcX ₄	x	x	x			
MgX ₂				CrX ₃	x	x				x	x				ReX ₄	x	x	x					
GeX ₂				MoX ₃	x						x				RuX ₄	x							
SnX ₂				MnX ₃	x					x	x				OsX ₄	x	x						
PbX ₂				FeX ₃	x	x	x								IrX ₄	x	x	x					
MnX ₂				CoX ₃											PdX ₄	x	x						
FeX ₂				AuX ₃	x	x	x	x							PtX ₄	x	x	x					
CoX ₂				RuX ₃	x	x	x	x	x	x	x	x			ThX ₄	x	x	x		x			
NiX ₂																							

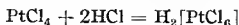
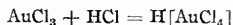
sau 6, iar cele de galiu, indiu, cobalt, osmiu, rodii, iridiu și berkelii, complecși cu NC = 6 cu halogenii ușori. Trihalogenurile de aur formează, în exclusivitate, complecși de forma $M^I[AuX_4]$ cu toți halogenii.

Metalelor în stări de oxidare superioare le sînt caracteristice combinațiile complexe cu fluorul, deoarece acesta le stabilizează. Astfel, deși înarea majoritatea a tetrahalogenurilor metalice generează complecși cu NC = 6 aproape cu toți halogenii, unele elemente printre care cromul, hafniul, manganul, tehneciul, ruteniul, plutoniul, americiul și curiul generează în special derivații cu fluor și în mai mică măsură cu clor.

Un număr restrîns de tetrafluoruri, cum sînt cele de zirconiu, toriu, protactiniu și uraniu formează și complecși cu NC = 7 și 8, de tipul $M^I_3[MF_7]$, $M^I_4[MF_8]$. Și mai pregnant se observă această tendință la pentahalogenuri, care fiind reprezentate mai ales prin pentafluoruri, realizează aproape numai complecși de tipul $M^I[MF_6]$, unde $M = V, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pt$, cu excepția unor pentacloruri (Nb, Pa, U) și pentabromuri, care formează complecși analogi. Asemănător se comportă și pentafluorurile de stibiu și bismut, care generează complecși cu NC = 6 și 7.

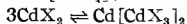
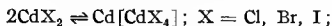
Cea mai interesantă performanță o realizează hexafluorurile de molibden, tehneciul, reniu și uraniu care formează, pe lângă complecși cu NC = 7, și octafluoruri de tipul $M^I_2[MF_8]$, aceasta din urmă fiind întâlnită și la bismut, sub forma combinației $K_3[BiF_8]$.

La unele elemente, capacitatea de a forma halogenocomplecși este așa de mare, încît halogenurile simple sau se obțin cu greutate, cum este cazul celor de aur (III) și platină (IV), deoarece cu urme de halogenuri alcaline sau hidracizi corespunzători se complexează:



sau nu se obțin decît halogenocomplecși, cum este cazul la paladiu (IV), care, deși nu formează tetrahalogenuri, generează halogenocomplecși de tipul $M_2[PdX_6]$, $X = Cl, Br$, sau la mangan (V), care, în loc de pentahalogenuri, formează complecși de tipul $M^I[MnF_6]$.

În soluții apoase, dihalogenurile de cadmiu se autocomplexează :



Acest fenomen explică solubilitatea dihalogenurilor de cadmiu și faptul că în soluție sînt puțin disociate. În stare anhidră și diclorura de cupru este considerată ca un autocomplex, $Cu[CuCl_4]$.

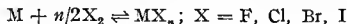
22.8. Obținerea halogenurilor metalice

Minereuri de compuși halogenați. Printre puținele halogenuri metalice care s-au acumulat în natură sub formă de zăcăminte sau în apele mării-lor și oceanelor, se află clorura de sodiu și într-o mai mică măsură clorurile de potasiu și magneziu. Alături de ele se găsesc cantități apreciabile de bromuri și ioduri. Se menționează că fluorurile nu se găsesc în apele marine. În schimb ele se extrag sub formă de fluoruri (CaF_2) și criolită (Na_3AlF_6) din zăcăminte minerale.

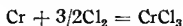
Cele mai mari depozite naturale le formează clorura de sodiu (sarea gemă), impurificată în partea superioară cu cloruri de potasiu (silvina), clorură dublă de magneziu și potasiu (carnalita). Acestea se prezintă sub formă de corpuri diapirice de forme foarte diferite (masive izometrice neregulate, cilindroizi, corpuri sub formă de ciupercă sau pană etc.) situate la adîncimi de zeci sau sute de metri și care uneori ies la suprafață, sarea extrăgîndu-se fie prin procedee miniere (galerii, puțuri), sub formă de blocuri și bulgări, fie cu ajutorul sondelor sub formă de soluții concentrate care se trimite prin conducte (saleducte), în vederea industrializării pe marile platforme de produse clorosodice. În țările lipsite de zăcăminte de sare gemă, ea se extrage prin evaporarea apelor marine și apoi se purifică. La noi în țară, clorura de sodiu, principală materie primă în industria chimică, se exploatează în salinile de la Ocna Dej, Ocna Sibiu, Praid, Uioara, Ocnele Mari, Slănic, Doftana etc. Marea majoritate a halogenurilor metalice nu au avut condiții favorabile pentru a forma zăcăminte naturale. Din această cauză ele se obțin pe cale sintetică.

Metode de sinteză a halogenurilor. Numeroasele metode de sinteză utilizate în vederea obținerii halogenurilor metalice pot fi clasificate după cum urmează :

Metode bazate pe acțiunea halogenilor asupra pulberilor metalice, la temperaturi ce variază în funcție de natura metalului și a halogenului, urmărind obținerea de halogenuri anhidre, în stări de oxidare înalte :

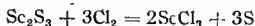
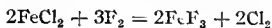
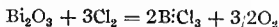


De exemplu :

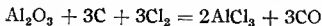


Metoda se utilizează, mai ales, în cazul halogenurilor cu mare tendință de hidroliză. La unele metale (Nb, Ta), produșii de reacție, indiferent de natura halogenului, corespund stărilor celor mai înalte de oxidare. La alte metale (V, Mn etc.) halogenurile obținute se află în stări de oxidare diferite, în funcție de natura halogenului. Caracteristic este faptul că, în general, aproape la toate metalele, fluorurarea corespunde celor mai înalte stări de oxidare, iar compușii cu iod stărilor de oxidare inferioare. Astfel, în cazul tratării vanadiului cu halogeni, la cald, în funcție de natura halogenului se obțin: VF_5 , VCl_4 , VBr_3 și VI_2 . Deosebiri de comportare se observă și între elementele aceleiași grupe. De exemplu în reacția cu fluorul, elementele din grupa manganului trec în: MnF_4 , TcF_8 , ReF_7 , iar cu clorul, în: MnCl_2 , TcCl_4 și ReCl_6 .

Ațiunea halogenilor asupra unor compuși ai metalelor, cum sînt oxizii, halogenurile, sulfurile, carburile, azoturile etc., la cald:

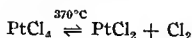


Un caz particular de obținere a clorurilor anhidre îl constituie halogenarea oxizilor în prezența carbonului:

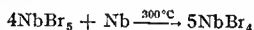
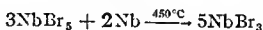


Pe această cale se prepară CrCl_3 , BeCl_2 , tetraclorurile de Ti, Zr, Hf și altele.

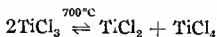
Disocierea termică a halogenurilor în stare de oxidare superioară, în halogenuri inferioare, mai termostabile. De exemplu:



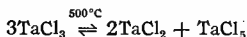
Reducerea halogenurilor superioare stabile, la temperaturi controlate, în halogenuri inferioare:



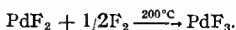
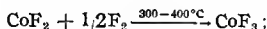
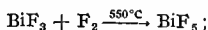
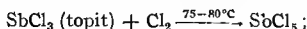
Disproporționarea unor halogenuri care conțin metalul într-o stare de oxidare intermediară este o altă metodă care poate fi utilizată, atunci cînd unul din produșii de reacție poate fi separat concomitent prin distilare. De exemplu, prin încălzirea triclorurii de titan la 700°C , se formează diclorură (p.f. 1479°C) și tetraclorură (p.f. $136,5^\circ\text{C}$):



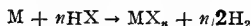
Cele două cloruri se separă cu ușurință prin distilare, pe baza diferenței dintre temperaturile de fierbere. În mod asemănător se separă pentaclorura de tantal rezultată la dispropoziționarea triclorurii prin sublimare în vid la 500°C:



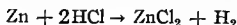
Oxidarea halogenurilor inferioare cu halogenul corespunzător se utilizează, mai ales, în cazurile în care halogenurile superioare nu se pot obține prin sinteză, direct din elemente. Reacțiile au loc la temperaturi determinate de natura metalelor și a halogenilor utilizați. De exemplu:



Acțiunea hidracizilor halogenilor asupra metalelor cu potențiale de oxidare pozitive, cu degajare de hidrogen, conform reacției generale:



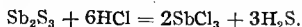
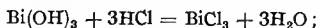
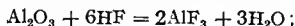
În funcție de specia metalică și de hidracidul utilizat, astfel de reacții au loc la rece sau la cald. Pe această cale se obține diclorura de zinc și hidrogenul molecular în aparatul Kipp, în laborator:



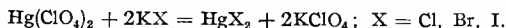
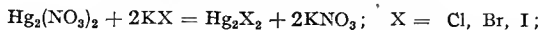
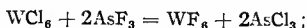
Metalele cu potențiale de oxidare negative, cum ar fi cuprul, pot reacționa cu acidul clorhidric în prezența oxigenului:



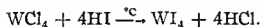
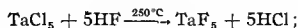
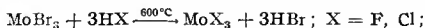
Tratarea unor compuși ai metalelor (oxizi, hidroxizi, carbonați, sulfuri etc.) cu hidracizi ai halogenilor. De exemplu:



Prin reacții de dublu schimb între săruri ale unui metal dat și halogenuri ale altor elemente. De exemplu:



Astfel de reacții pot avea loc și cu hidracizi ai halogenilor. De exemplu :



22.9. Întrebuințări

În general, halogenurile se folosesc la prepararea celorlalte combinații ale metalelor, în special a compuşilor coordinativi și ca agenți de halogenare. Dintre ele, cea mai mare importanță o are clorura de sodiu, materie primă pentru industria chimică, la fabricarea produselor clorosodice (clor, acid clorhidric, hidroxid, carbonat și sulfat de sodiu etc.) și pentru alte ramuri industriale (industria alimentară, metalurgică, coloranți, săpunuri, tăbăcărie, medicină, optică etc.).

După ea, ca importanță, se situează clorura de potasiu, utilizată la fabricarea îngrășămintelor pentru agricultură și fluorura de sodiu, la prepararea criolitei, materie primă pentru obținerea aluminiului pe cale electrolitică.

Numeroase halogenuri se folosesc în calitate de catalizatori (BeCl_2 , CaCl_2 , HgCl_2 , trihalogenuri de lantanoide) și agenți de condensare în chimia organică (ZnCl_2), la sinteze Friedel-Crafts, (AlCl_3 , BeCl_2), la impregnarea țesăturilor și lemnului (NaF , ZnCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2), în medicină (ZnCl_2 , HgCl_2 , LiBr , NaBr , KBr etc.), la combaterea dăunătorilor în agricultură (NaF), ca fungicide (HgCl_2), în industria frigorifică (CaCl_2), la decaparea metalelor (ZnCl_2), la prepararea cimentului Sorel (MgCl_2), la confecționarea creuzetelor utilizate în metalotermie (CaF_2), activatori ai substanțelor luminofoare (LnX_3) și altele. Halogenurile de argint stau la baza preparării materialelor fotosensibile, clorura de calciu este un excelent agent de uscare a gazelor și lichidelor, iar RaBeF_4 este o importantă sursă de neutroni de laborator.

23. | Clase speciale de compuși coordinativi

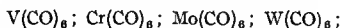
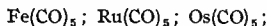
23.1. Metalcarbonili și derivați

Compuși speciali ai metalelor tranziționale cu monoxidul de carbon coordinat ca ligand, metalcarbonilii s-au afirmat ca o clasă modernă de substanțe de sinteză fină, cu adînci implicații teoretice și practice.

După numărul și felul componentelor, ei se pot clasifica în *binari* sau *nesubstituiți*, atunci cînd conțin numai metal și monoxid de carbon și *micști* sau *substituiți* cînd alături de monoxidul de carbon se găsesc și alte specii de liganzi coordinați cum sînt: amine, fosfine, arsine, ciclopentadienilul și alte molecule organice.

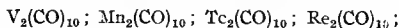
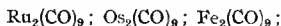
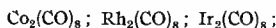
După numărul de atomi metalici prezenți în moleculă, cei binari se pot clasifica în:

— *metalcarbonili mononucleari* de tipul $M(CO)_n$, unde $n = 4, 5$ și 6 și anume:



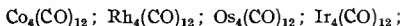
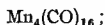
— *metalcarbonili polinucleari și anume:*

— *dinucleari* de tip $M_2(CO)_y$; $y = 8, 9$ și 10 :



— trinucleari: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$;

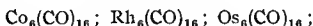
— tetranucleari:



— pentanucleari:



— hexanucleari:



— heptanucleari:

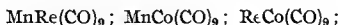


— octanucleari:

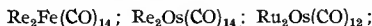
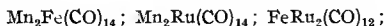


În cadrul metalcarbonililor polinucleari s-au sintetizat și derivați heteronucleari care conțin două metale de specii diferite:

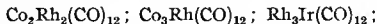
— binucleari:



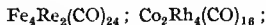
— trinucleari:



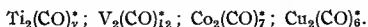
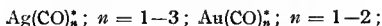
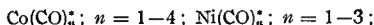
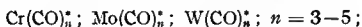
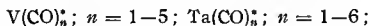
— tetranucleari:



— hexanucleari:



Prin metode criochimice, la temperaturi foarte joase, s-au obținut și alți metalcarbonili, atât de nestabili încât nu pot fi izolați în condiții obișnuite, și anume:



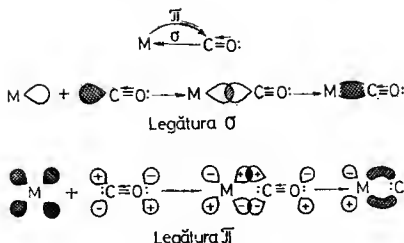


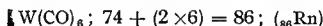
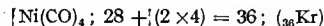
Fig. 23.1. Modul de formare a legăturilor metal-carbon în metal-carbonili.

Structural, metalcarbonilii se caracterizează prin faptul că în majoritatea cazurilor, atomul, respectiv atomii metalici se află în stare de oxidare joasă, de obicei zero sau $1\pm$.

Așa cum s-a arătat mai înainte (v. capacitatea metalelor de a forma combinații complexe), prin donare directă a unei perechi de electroni de la monoxidul de carbon la metal, se stabilește o legătură σ , iar prin donare inversă de electroni, de la metal la ligand, apare și o legătură π -dativă (fig. 23.1).

Dealtfel, molecula de monoxid de carbon se poate lega de metale în trei feluri diferite: ca grupă terminală $M-CO$, când se leagă de un singur atom de metal; ca punte simetrică între doi atomi metalici $M-CO-M$ și ca punte simetrică trimetalică, legată simultan de trei atomi metalici (fig. 23.2).

Cu excepția $V(CO)_6$, în cadrul metalcarbonililor nesubstituiți, prin donare de perechi de electroni, moleculele de monoxid de carbon, formal, completează configurația electronică a metalului pînă se ajunge la configurația gazului rar următor. De exemplu:



Geometria moleculară a metalcarbonililor mononucleari cea mai frecventă pentru numerele de coordinare 4, 5, 6 este: tetraedrică, bipiramidă-trigonală și octaedrică (fig. 23.3).

Metalcarbonilii dinucleari cuprind trei tipuri structurale de bază: $M_2(CO)_8$; $M = Co, Rh, Ir$, cu două legături în punte bimetalice; $M_2(CO)_9$; $M = Fe, Ru, Os$, cu trei legături în punte bimetalice și $M_2(CO)_{10}$; $M = Mn, Tc, Re$, fără legături în punte (fig. 23.4).

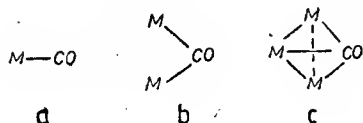


Fig. 23.2. Posibilități de legare a moleculei de monoxid de carbon în metalcarbonili:

a — grupă terminală; b — punte între doi atomi metalici; c — punte între trei atomi metalici.

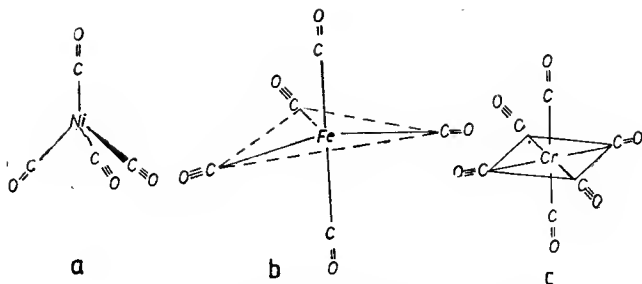


Fig. 23.3. Structuri ale metalcarbonililor mononucleari:
a — tetraedrică; *b* — bipiramidă-trigonală; *c* — octaedrică.

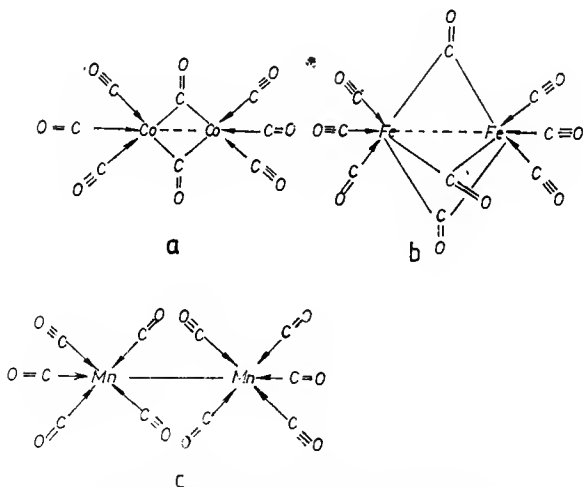


Fig. 23.4. Tipuri structurale de metalcarbonili dinucleari:
a — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; *b* — $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; *c* — $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

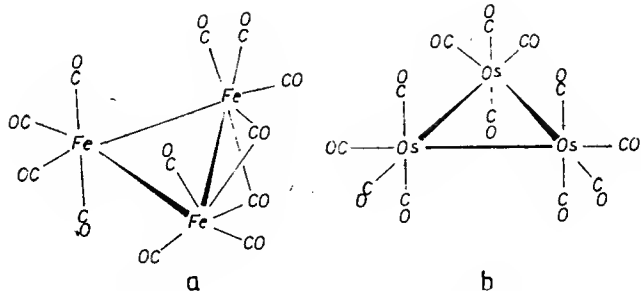


Fig. 23.5. Structuri ale unor metalcarbonyli trinucleari:

a — $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$; b — $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

Metalcarbonylii trinucleari de tipul $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$, unde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$, conțin triunghiuri trimetalice, dar cu modalități de coordonare a monoxidului de carbon diferite (fig. 23.5).

La fel și metalcarbonylii tetranucleari de tipul $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Os}$ și Ir , în care atomii metalici alcătuiesc o cușcă tetraedrică, se deosebesc după modul de coordonare a monoxidului de carbon (fig. 23.6).

Prototipul structural al metalcarbonylilor hexanucleari este $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, în care atomii metalici formează o cușcă octaedrică, iar de fiecare atom metalic sînt legate cîte două molecule de monoxid de carbon terminale.

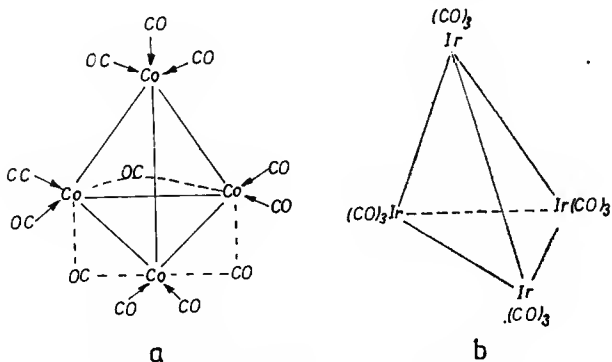


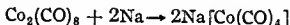
Fig. 23.6. Structuri ale unor metalcarbonyli tetranucleari:

a — $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$; b — $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

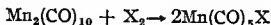
Totodată se mai găsesc patru punți CO care leagă simultan câte trei atomi metalici, fiind dispuse pe fețele alternative ale octaedrului (fig. 23.7).

Proprietăți fizice și chimice. Metalcarbunii sînt substanțe cristaline, cu excepția $\text{Ni}(\text{CO})_4$ și $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — lichide, ușor volatile și inflamabile. Pentacarbonilul de osmiu și $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sînt volatile chiar la temperatura camerei, iar tetracarbonilul de nichel la 43°C . Spre deosebire de metalcarbunii mononucleari care la încălzire puternică se descompun în metal și monoxid de carbon, cei polinucleari sublimază în vid sau în atmosferă de CO. Metalcarbunii, în special $\text{Fe}(\text{CO})_5$ și $\text{Ni}(\text{CO})_4$, se caracterizează printr-o mare toxicitate și reactivitate.

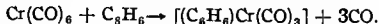
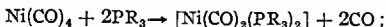
Prin tratare cu sodiu metalic dizolvat în amoniac lichid, se reduc la anioni metalcarbunilici:



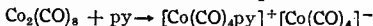
iar sub acțiunea halogenilor trec în halogenuri metalcarbunilice:



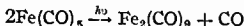
Monoxidul de carbon coordonat poate fi substituit prin reacții cu: amine, fosfine, arsine, stibine, tioeteri, sau cu molecule organice nesaturate ori aromatice. De exemplu:



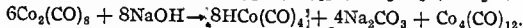
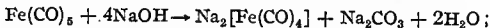
Prin tratare cu piridină dau reacții de disproportionare cu formare de anioni și cationi metalcarbunilici. De exemplu:



Pe cale termică sau fotochimică, metalcarbunii mononucleari, prin policondensare, trec în metalcarbunii polinucleari:



Spre deosebire de metalcarbunii mononucleari care prin tratare cu hidroxizi alcalini dau săruri ale hidrurilor metalcarbunilice, metalcarbunii polinucleari se transformă direct în hidruri metalcarbunilice:



Sinteza metalcarbunililor se poate face pe mai multe căi:

— pe cale directă (procedeul Mond), cînd se tratează pulbera metalică cu monoxid de carbon la temperaturi și presiuni determinate:

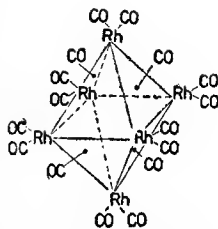
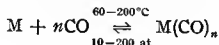
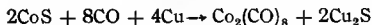
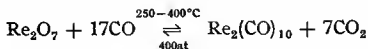
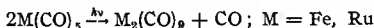


Fig. 23.7. Prototipul structural al metalcarbunililor hexanucleari: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{18}$.

— prin reducerea ionului metalic concomitent cu carbonilarea lui, de exemplu:

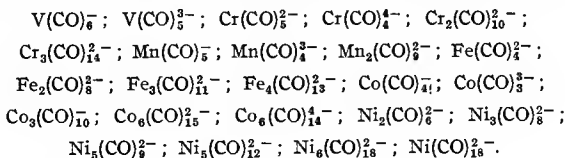


— prin transformarea carbonililor mononucleari sub acțiunea radiațiilor UV:



23.1.1. Anioni metalecarbonilici

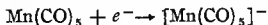
În afară de metalecarbonilii neutri se cunosc și anioni metalecarbonilici mono- și polinucleari ai metalelor tranzitionale din grupele VB—VIII B. Spre exemplificare prezentăm anionii metalecarbonilici ai metalelor tranzitionale 3d:



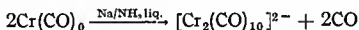
Se cunosc și anioni heterobimetaliici cum sînt:



Ei se obțin fie prin acceptarea de electroni de către metalecarbonilii mononucleari cu număr impar de electroni care tind să-și completeze zona de gaz rar:

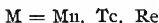
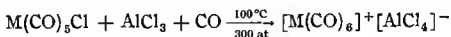


fie prin reacții de reducere a unor metalecarbonili cu metale alcaline urmate de procese de condensare. De exemplu:

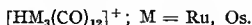
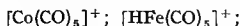
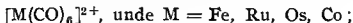
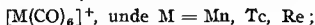


23.1.2. Cationi metalecarbonilici

Prin tratarea halogenurilor metalecarbonilice cu acizi Lewis puternici, se obțin cationi metalecarbonilici în cadrul unor săruri cu anioni mari voluminoși. De exemplu:



Cele mai importante tipuri de cationi metalcarbonilici sînt :

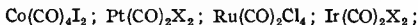
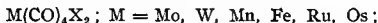
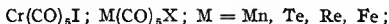


În general, stabilitatea lor crește de la metalele 3d la cele 5d.

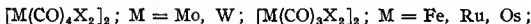
23.1.3. Halogenometalcarbonili

Combinățiile constituite din cationi metalcarbonilici și ioni de halogenură se numesc *halogenuri metalcarbonilice* și pot fi clasificate în următoarele tipuri fundamentale :

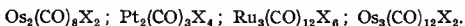
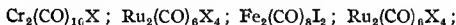
— halogenuri metalcarbonilice mononucleare :



— halogenuri metalcarbonilice dimere :



— halogenuri metalcarbonilice polinucleare :



Halogenurile metalcarbonilice sînt substanțe cristaline variat colorate, solubile în solvenți organici cu solubilitate scăzută, care crește în ordinea $Cl < Br < I, F$. În contact cu apa se descompun, stabilitatea față de apă crescînd în ordinea : $Cl^- < Br^- < I^-$. În figura 23.8 se dau structurile unor halogenuri metalcarbonilice.

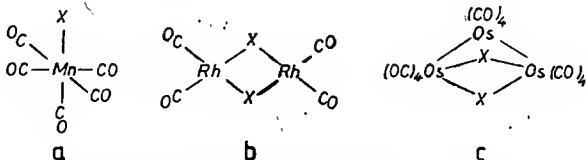
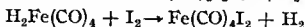
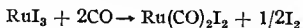


Fig. 23.8. Structurile unor halogenuri metalcarbonilice :

a — $Mn(CO)_5X$; $X = Cl, Br, I$; b — $Rh_2(CO)_4X_2$; c — $Os_3(CO)_{12}X_2$.

Se obțin prin tratarea halogenurilor metalice cu monoxid de carbon, la temperaturi înalte, sau prin reacția dintre halogenici cu metalcarbonili. De exemplu :



23.1.4. Hidruri metalcarbonilice

Compușii rezultați prin înlocuirea parțială a grupărilor CO din metalcarbonili se numesc *hidruri metalcarbonilice* și ele au caracteristic hidrogenul legat direct de metal, ca ligand terminal sau în punte. (fig. 23.9).

Principalele clase de hidruri metalcarbonilice pot fi grupate în :

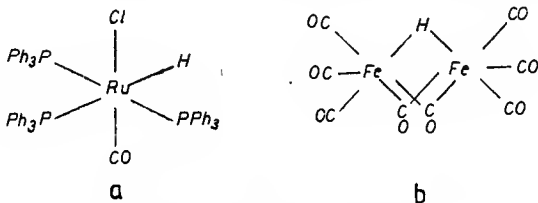
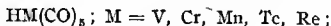
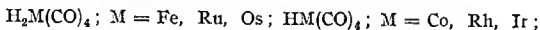
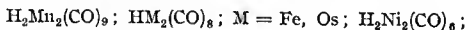


Fig. 23.9. Structura unor hidruri metalcarbonilice:
a - $[\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$; b - $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]$.

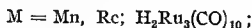
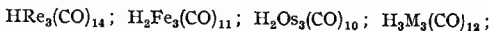
— hidruri metalcarbonilice mononucleare :



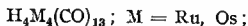
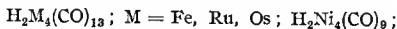
— hidruri metalcarbonilice dinucleare :



— hidruri metalcarbonilice trinucleare :

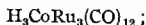
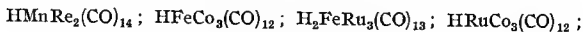


— hidruri metalcarbonilice tetranucleare :



— hexanucleare : $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$.

Recent s-au sintetizat și hidruri metalcarbonilice heteronucleare :

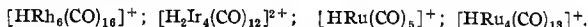


Hidrurile metalcarbonilice sînt substanțe solide ușor volatile, care degajă vapori toxici, puțin solubile în apă, dar solubile în solvenți organici. Caracterizate printr-o stabilitate mică și o reactivitate aprecia-bilă, ele se remarcă și prin caracterul reducător. În soluții ele se com-portă ca acizi, cu excepția $H_2Ni_2(CO)_6$. Compușii $HV(CO)_5$ și $HCo(CO)_4$ se manifestă ca acizi tari, $HCo(CO)_4$ fiind de tăria acidului azotic. Reac-ționează cu fosfinele terțiare care pot substitui grupele carbonil din pozi-țiile terminale și cu hidrocarburile nesaturate.

Uncle metale tranziționale (Cr, Mo, W, Re, Tc, Co, Ni, Os, Ir) pot forma *anioni metalcarbonilici* izolabili, sub forma unor săruri alcaline. Aceștia pot fi:

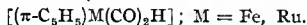
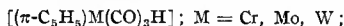
- mononucleari: $[HOs(CO)_4]^-$
- dinucleari: $[HM_2(CO)_{10}]^-$; $M = Cr, Mo, W$;
 $[HMCr(CO)_{10}]^-$; $M = Mo, W$; $[HMoW(CO)_{10}]^-$,
 $[HFc_2(CO)_{11}]^-$, $[HFc_2(CO)_8]^-$, $[H_3Re_2(CO)_8]^-$,
 $[HNi_2(CO)_6]^-$;
- trinucleari: $[HRe_3(CO)_{12}]^{2-}$; $[H_2Re_3(CO)_{12}]^{2-}$;
- tetranucleari: $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$, $[HIr_4(CO)_{11}]^-$, $[HNi_4(CO)_9]^-$;
- hexanucleari: $[HCo_6(CO)_{15}]^-$.

De asemenea, se cunosc și unele *hidruri metalcarbonilice cationice*:



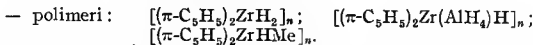
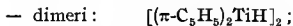
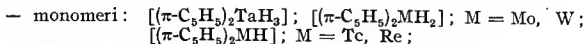
Hidruri metalecarbonilice cu ciclopentadienil. Unele hidruri metalcar-bonilice pot conține și una sau două grupări ciclopentadienil în structura lor.

Derivații cu o grupare ciclopentadienil sînt de tipul:



Substanțe ușor volatile și ușor oxidabile în aer, ele sînt solubile în sol-venți organici. În general, stabilitatea termică crește de la elementele 3d la cele 5d. Se comportă ca acizi slabi și prin dizolvare în soluții alca-line furnizează anioni stabili, ca de exemplu $[(\pi-C_5H_5)M(CO)_3]^-$.

Derivații cu două molecule ciclopentadienil, mai puțin numeroși, pot fi grupați în:



Acești derivați sînt stabili la încălzire pînă la 140—160°C, alterabili în aer și solubili în solvenți organici.

În figura 23.10 se prezintă structura unor hidruri metalcarbonilice cu ciclopentadienilul.

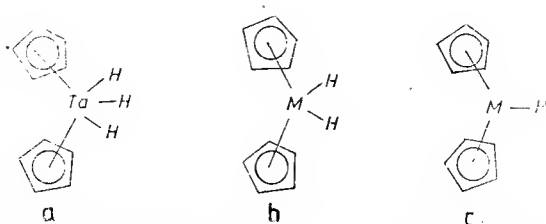


Fig. 23.10. Structura unor hidruuri metacarbonilice cu ciclopentadienilul:

a — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3]$; *b* — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}]$; *M* = Mo, W;
c — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}]$; *M* = Tc, Re.

23.1.5. Metacarbonili substituiți cu liganzi organici

Prin substituirea parțială a grupărilor de monoxid de carbon cu liganzi organici, rezultă complecși micști cu valoroase aplicații practice, cum sînt:

Complecși π -olefinici (fig. 23.11) cu olefine mono-, bi- sau tridentate. De exemplu:

— $[(\pi\text{-olefină})\text{M}(\text{CO})_5]$ și $[(\pi\text{-olefină})_2\text{M}(\text{CO})_4]$; *M* = Mo, W, iar olefină = etilenă, propilenă, ciclohexenă;

— $[(\pi\text{-olefină})\text{M}(\text{CO})_4]$; *M* = Cr, Mo, W; olefină = 1,3,5-ciclooctatrienă;

— $[(\pi\text{-olefină})\text{Mo}(\text{CO})_3]$; olefină = *cis*-1,4,7-ciclononatrienă;

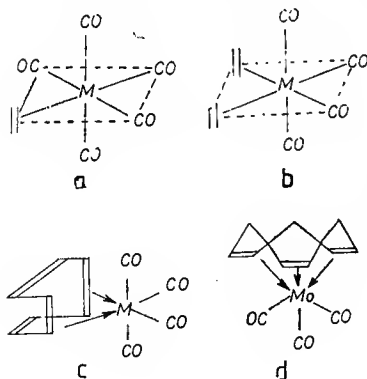
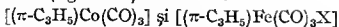


Fig. 23.11. Structura unor complecși π -olefinici:

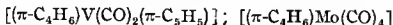
a — $[(\pi\text{-olefină})\text{M}(\text{CO})_5]$; *M* = Mo, W; *b* — $[(\pi\text{-olefină})_2\text{M}(\text{CO})_4]$; *M* = Mo, W; *c* — $[(\pi\text{-olefină})\text{M}(\text{CO})_4]$; *M* = Cr, Mo, W; olefină = 1,3,5-ciclooctatrienă; *d* — $[(\pi\text{-olefină})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ olefină = *cis*-1,4,7-ciclononatrienă.

Complecși π -alilici (fig. 23.12) cum sînt :

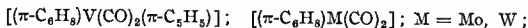


Complecși π cu diene aciclice și ciclice:

— butadiena și dienele substituie: $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3]$;

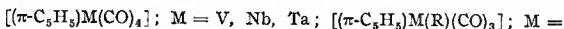


— dienele ciclice (ciclobutadiena, 1,3-ciclohexadiena, ciclopentadiena etc.): $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$; $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$;

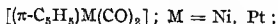


Complecși π -ciclopentadienilmetalcarbonilici (fig. 23.13).

Practic toate metalele tranzitionale din grupele IIIB–VIII B pot forma astfel de compuși. De exemplu :



Cr, Mo, W ; iar R = alchil ; $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_5]$; M = Mn, Tc, Re ;



Complecși π -arenmetalcarbonilici (fig. 23.14) cu :

— benzen : $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3]$; M = Cr, Mo, W ;

— cicloheptatriena : $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3]$; M = Cr, Mo, W, Fe ;

— ciclooctatetraena : $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{M}(\text{CO})_3]$; M = Cr, Mo, W ;

Fig. 23.12. Structura unor complecși π -alilici :

a — $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3]$; b — $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}]$.

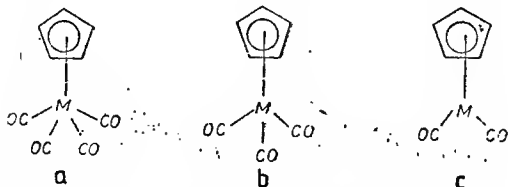
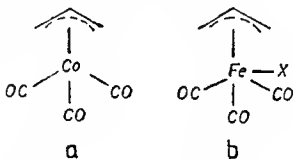


Fig. 23.13. Structura unor complecși π -ciclopentadienil-metalcarbonilici :

a — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_4]$; M = V, Nb, Ta ; b — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$; M = Mn, Tc, Re ; c — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$; M = Ni, Pt.

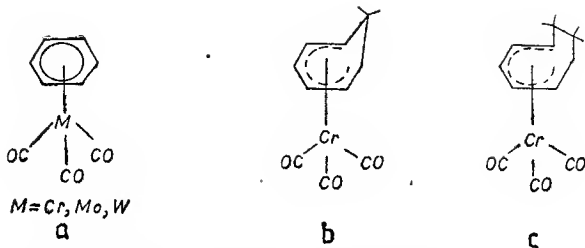


Fig. 23.14. Structura unor complecși π -arenmetalcarbonylici:

a - $[(\pi-C_6H_6)M(CO)_3]$; $M = Cr, Mo, W$; b - $[(\pi-C_7H_7)Cr(CO)_3]$; c - $[(\pi-C_8H_8)Cr(CO)_3]$.

Complecși π -cicloheptatrienmetalcarbonylici:

$[(\pi-C_7H_7)V(CO)_3]$ (fig. 23.15a); $[(\pi-C_7H_7)M(CO)_3]^+$; $M = Cr, Mo, Fe$.

Complecși π -ciclooctatetraenmetalcarbonylici cu ciclooctatetraena:

$[(\pi-C_8H_8)Fe(CO)_3]$ (fig. 23.15b); $[(\pi-C_8H_8)M_2(CO)_6]$; $M = Tc, Ru$.

23.1.6. Întrebuițări ale metalcarbonylilor și derivaților lor

Prin disocierea termică a unor metalcarbonyli se pot obține pulberi metalice pure și active (procedeul Mond). Pe această cale se prepară pulberile de nichel, fier și crom.

Datorită grupării carbonil, foarte reactivă, metalcarbonylii și derivații lor se utilizează ca agenți de carbonilare în sinteza chimică, iar remarcabilele proprietăți catalitice îi recomandă în cataliza omogenă a unor procese industriale, în reacțiile de oligomerizare, polimerizare, hidrogenare, hidroformilare, hidroxilare, oxidare sau izomerizare a unor substanțe organice.

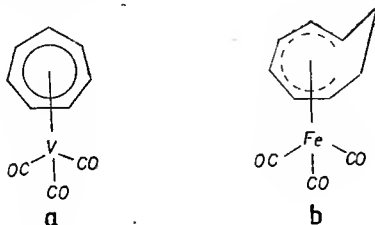


Fig. 23.15. Structura complecșilor:

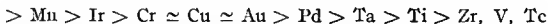
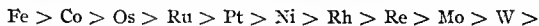
a - $[(\pi-C_7H_7)V(CO)_3]$;
b - $[(\pi-C_8H_8)Fe(CO)_3]$.

23.2. Compuși de tip cluster

Compuși de tip cluster sînt specii de combinații complexe polinucleare ce conțin minimum trei atomi metalici dispuși într-un aranjament triunghiular, sau, în general, poliedric uniți între ei prin legături metal-metal. Astfel de cuști metalice sînt înconjurate de liganzi, printre care se numără halogenii, monoxidul de carbon, oxigenul, molecule organice și alții. Denumirea lor derivă din limba engleză, *cluster* însemnînd îngrămădire sau ciorchine.

Deși se află abia în etapa de început, chimia acestui domeniu suscită un interes deosebit atît din punct de vedere teoretic cît și practic.

După speciile de metale componente, clusterii se pot clasifica în homeo- respectiv heteronucleari, iar în cadrul fiecărei categorii se pot diferenția, după numărul atomilor, în: tri-, tetra-, penta-, hexa- etc. nucleari. Dintre ei, cei mai frecvenți sînt clusterii tetranucleari și apoi cei trinucleari. În funcție de capacitatea de a forma compuși clusteri, metalele tranziționale se înscriu în următoarea serie:



Sub unele aspecte, compușii cluster se comportă asemănător unor suprafețe metalice, putînd fi utilizați la investigarea anumitor proprietăți metalice cum este activitatea catalitică. De aceea, compușii cluster ai metalelor tranziționale sînt priviți ca specii intermediare între metalele în stare liberă și compușii simpli monometalici covalenți.

Cu toate că acești compuși prezintă o asemănare pronunțată cu starea metalică, multe din proprietățile lor fizice sînt asemănătoare cu ale compușilor covalenți. Astfel, clusterii nu manifestă conductivitate metalică și nici proprietăți optice caracteristice metalelor.

O proprietate cu totul caracteristică clusterilor, denumită în literatura de specialitate *fluxionality*, se referă la mobilitatea unor liganzi prezenți în molecula lor, în anumite condiții de temperatură. De exemplu combinația $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ își deplasează toți liganzii la temperatura camerei, pe cînd $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ numai peste 60°C .

În general, ei se caracterizează prin reactivitate, proprietate care se datorește ligandului de monoxid de carbon, atunci cînd este legat ca grupă terminală. Acesta, polarizîndu-se pozitiv, este ușor atacat de reactivii nucleofili puternici (HO^- , RO^-).

Deși se cunosc o serie de reacții cu caracter general, reactivitatea lor este foarte diferită chiar la specii analoge, iar din cauza energiei lor scăzute, în unele sisteme, legăturile metal-metal se pot desface și reface cu multă ușurință.

Totodată, compușii cluster pot participa la o serie de reacții fără afectarea scheletului metalic, cum sînt reacțiile de substituție, de adiție oxidativă, reacții redox și de tip acido-bazic.

Clusterii metalelor tranziționale $3d$ au o stabilitate mai mică decît ai metalelor $4d$ și $5d$. Din această cauză, pe cînd la elementele tranzi-

ționale din seria I-II nu se pot obține derivați substituiți, la cele din seria II și III s-au obținut un număr mare de astfel de derivați.

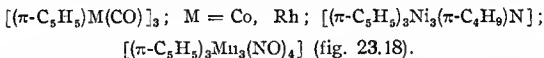
În general, substituția liganzilor de carbonil se face ușor cu fosfine terțiare, fosfiți și izonitrili, până la specia trisubstituită.

Datorită faptului că acești compozi reacționează cu substanțele organice nesaturate, și-au găsit utilizare practică în procese catalitice cum sînt hidrogenarea, izomerizarea și oligomerizarea.

23.2.1. Compozi cluster trinucleari

Un loc important în această grupă îl ocupă trihalogenurile de reniu, $(\text{ReX}_3)_3 \sim \text{Re}_3\text{X}_9$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, în realitate niște trimeri, avînd atomii de reniu situați în plan, în colțurile unui triunghi echilateral (fig. 23.16). Caracterizați printr-o foarte mare stabilitate, menținîndu-se chiar în stare de vapori (600°C), ei se regăsesc într-o serie de complecși de tipul $\text{M}^+\text{Re}_3\text{X}_{12}$, $\text{M}^+\text{Re}_3\text{X}_{11}$; $\text{M}^+\text{Re}_3\text{X}_{10}$, unde $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, [\text{Ph}_4\text{As}]^+, [\text{Et}_4\text{N}]^+$ — cristale trigonale roșii puțin solubile în apă, precum și în acizii $\text{H}[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$ și $\text{H}[\text{Re}_3\text{Br}_{10}]$. Tot în această grupă se încadrează metacarbonilii trinucleari cu structură triunghiulară: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, precum și cei heteronucleari: $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CO})_{14}$, $\text{Re}_2\text{Fe}(\text{CO})_{14}$, $\text{Mn}_2\text{Ru}(\text{CO})_{14}$, $\text{Re}_2\text{Os}(\text{CO})_{14}$, $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$ și $\text{Ru}_2\text{Os}(\text{CO})_{12}$ (v. metacarbonilii).

O subgrupă importantă este constituită din clusterii trimetalici conținînd liganzi care funcționează ca punte triplă, cum sînt cei de cobalt: $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{X}$, unde $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{PR}_3, \text{RS}$ (fig. 23.17), caracterizați prin mare stabilitate, datorită efectului de imobilizare exercitat de ligandul X care funcționează ca punte triplă, conducînd la o puternică delocalizare a electronilor în moleculă. Prin substituirea parțială a moleculelor de monoxid de carbon în metacarbonilii trinucleari cu molecule ciclopentadienil, s-au sintetizat clusteri trimetalici la cobalt, rodiu, nichel și mangan de tipul:



De asemenea, se cunosc și clusteri heteronucleari trinucleari, cum sînt: $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9\text{X}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, precum și $\text{PtM}_2(\text{CO})_9\text{L}$; $\text{PtM}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$, $\text{PtM}_2(\text{CO})_7\text{L}_3$, $\text{MPt}_2(\text{CO})_5\text{L}_3$ și $\text{MPt}_2(\text{CO})_4\text{L}_4$, unde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$.

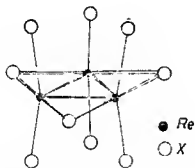


Fig. 23.16. Structura trimerilor trihalogenurilor de reniu $(\text{ReX}_3)_3 \sim \text{Re}_3\text{X}_9$.

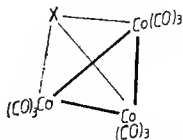


Fig. 23.17. Structura clusterilor trimetalici de tip $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{X}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{PR}_3, \text{RS}$.

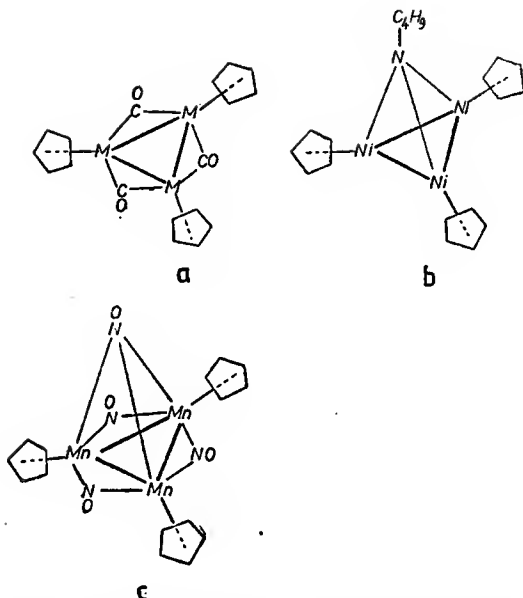


Fig. 23.18. Structura unor clusteri trimetalici substituiți cu ciclopentadienil:

a — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})]_3$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$; *b* — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{N}]$;
c — $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}_3(\text{NO})_4]$.

23.2.2. Compuși clusteri tetranucleari

Compușii clusteri tetranucleari prezintă o mare varietate de structuri, cum sînt cele de tetraedru, romb îndoit (tip butterfly), tetraedru deschis, plan-pătrat și dreptunghiular, cel mai frecvent aranjament al atomilor metalici fiind cel tetraedric. În această grupă se încadrează și metallocarbonilii tetranucleari: $\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, și analogii heteronucleari $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$, care au atomii metalici situați după o structură tetraedrică regulată (v. metallocarbonilii).

Prin substituirea parțială a moleculelor de monoxid de carbon, în metallocarbonilii tetranucleari, cu elemente sau compuși ai elementelor

ncinetalice din grupele IVA—VIA (Si, S, Se, Te, SR, N₂, PR₃, AsR₃) sau cu molecule organice (π -C₅H₅, C₆H₆, C₆H₅, etc.), se obțin clusteri stabili cu structură tetraedrică, cum sînt: [M₄(CO)₁₂(SR)₄], unde M = Mn, Re; și [Ir₄(CO)₉(PPh₃)₃] (fig. 23.19), ori tetramerii [(π -C₅H₅)Fe(CO)]₄ și [(π -C₅H₅)FeS]₄ (fig. 23.20). Compusul Co₄(CO)₁₀X₂; X = S, Se, PPh₃ prezintă un aranjament dreptunghiular, iar compusul Cu₄(CH₂)₄(SiMe₃)₄ un aranjament plan-pătrat (fig. 23.21).

În compuși cu acetilena și olefinele, rezultă o structură de tetraedru „deschis”, denumită *butterfly*, ca în cazul clusterului Ru₄(CO)₁₁(C₃H₁₀) (fig. 23.22).

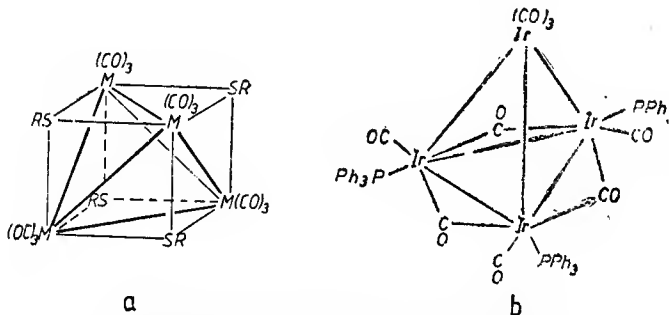


Fig. 23.19. Structura tetraedrică a unor clusteri tetranucleari:

a — [M₄(CO)₁₂(SR)₄]; M = Mn, Re; b — [Ir₄(CO)₉(PPh₃)₃].

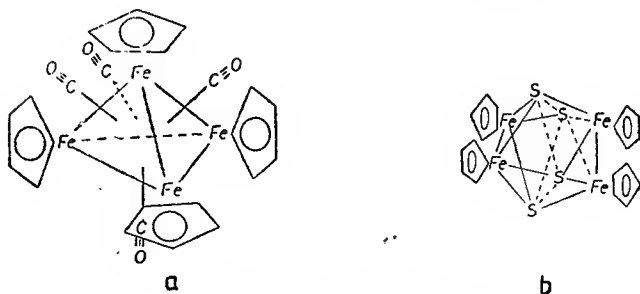


Fig. 23.20. Structura unor tetrameri de fier:

a — [(π -C₅H₅)Fe(CO)]₄; b — [(π -C₅H₅)FeS]₄.

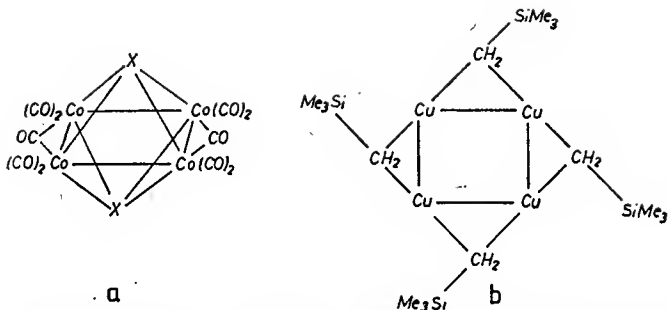


Fig. 23.21. Structura unor clusteri tetranucleari cu aranjament dreptunghiular sau plan-pătrat al atomilor metalici:

a — $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{X}_2]$; X = S, Se, PPh_3 ; b — $[\text{Cu}_4(\text{CH}_2)_4(\text{SiMe}_3)_4]$.

23.2.3. Compuși clusteri hexanucleari

O grupă interesantă de clusteri hexanucleari o constituie dihalogenurile de molibden și wolfram $(\text{MX}_2)_6 \sim (\text{M}_6\text{X}_{12})$, unde X = Cl, Br, I, în realitate hexameri, în care este prezent cationul $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$, în cadrul căruia atomii de metal sînt dispuși octaedric în interiorul unui cub, avînd în colțuri liganzii (fig. 23.23).

Clusterii din această serie sînt substanțe amorphe sau cristaline, stabile în aer, se oxidează peste 250°C și se descompun la încălzire puternică, disproporționînd în metal și pentahalogenură. Au caracter reducător, descompun apa și hidracizii cu degajare de hidrogen și se dizolvă ușor în hidroxizi alcalini, formînd compuși de tipul $[\text{M}_6\text{X}_8](\text{OH})_4$.

Tantalul (II) și niobiul (II), de asemenea, formează clusteri, substanțe izomorfe nestoechiometrice de tipul $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8(7)\text{H}_2\text{O}$, unde X = Cl, Br, I. Ele au unitate structurală ionul $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$, care conține șase atomi meta-

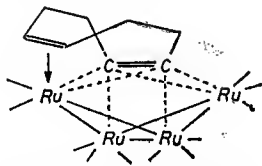


Fig. 23.22. Structura de tetraedru deschis „butterfly” a $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{C}_6\text{H}_{10})$.

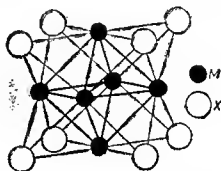


Fig. 23.23. Structura clusterilor de tipul $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$, unde M = Mo, W, iar X = Cl, Br, I.

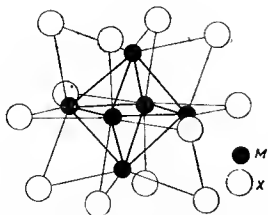


Fig. 23.24. Structura clusterilor de tip $[M_6X_{12}]^{2+}$, unde $M = Nb, Ta$, iar $X = Cl, Br, I$.

lici centrali cu simetrie octaedrică și legături metal-metal (fig. 23.24). Compușii de acest gen cristalizează în rețele stratificate formate din planuri bidimensionale, în cadrul cărora unitățile $[M_6X_{12}]^{2+}$ sînt legate de alte patru unități similare în plan, prin atomi de halogen suplimentari. Clusterii de niobiu sînt substanțe cristaline rombice, de culoare neagră strălucitoare și stabile în aer la temperatura ambiantă, cu excepția clorurii, greu solubile în apă și alcool. Clusterii de tantal se prezintă sub

formă de cristale trigonale sau hexagonale, strălucitoare, de culoare închisă, cu excepția clorurii, ușor solubile în apă și alcool.

Metalcarbonilii hexanucleari: $Co_6(CO)_{16}$, $Rh_6(CO)_{16}$ și $Os_6(CO)_{16}$ au atomii metalici orînduiți după o simetrie octaedrică, iar speciile de anioni metalcarbonilici $Pt_6(CO)_{12}^{2-}$, $Rh_6(CO)_{15}^{2-}$ și $Co_6(CO)_{15}^{2-}$ după o simetrie de prismă trigonală (v. metalcarbonilii). Se cunosc compuși cluster cu un număr mai mare de atomi metalici, cum sînt: $Os_7(CO)_{21}$, $Rh_7(CO)_{18}^{2-}$, $Rh_{15}(CO)_{27}^{3-}$, $Rh_{13}(CO)_{24}H_2^{3-}$ etc., care prezintă o importanță deosebită din cauza reactivității sporite.

Clusterii se remarcă prin proprietăți catalitice, fapt care le conferă numeroase utilizări în procese industriale, cum sînt cele de hidrogenare, hidroformilare, hidroxilare, oxidare, polimerizare și izomerizare, în chimia sintetică organică.

23.3. Compuși coordinativi cu molecule macrociclice — criptați

Anul 1967 se poate considera anul nașterii compușilor coordinativi ai cationilor metalici, avînd ca liganzi molecule macrociclice. Definiți de publicația lui Charles J. Pedersen, acești compuși se constituie ca unul din cele mai recente, mai captivante și fascinante domenii ale chimiei coordinative și supramoleculare. Pentru cercetările desfășurate ulterior și pentru rezultatele obținute în acest domeniu, C. J. Pedersen, Jean Marie Lehn (ambii din Franța) și Donald J. Cram (SUA) au fost distinși, în anul 1987, cu premiul Nobel pentru chimie.

Moleculele macrociclice apte a forma criptați cu ionii metalici sînt ansambluri constituite din cel puțin 9 atomi uniți între ei în inel, dintre care cel puțin 3 sînt atomi donori de electroni, ca de exemplu: oxigen, azot, sulf, fosfor. Principalele proprietăți ale acestor compuși sînt legate de prezența unei cavități în interiorul moleculei, în care pot fi înglobați ioni sau molecule neutre. De aici și denumirea lor de „crypta” = cavitare, grotă (l. latină) sau $\kappa\rho\upsilon\pi\tau\omicron\varsigma$ = ascuns (l. greacă). Puternica dezvoltare a chimiei în ultimii ani a condus la sinteza unei mari varietăți de compuși macrociclici cu cele mai variate geometrii moleculare.

23.3.1. Clasificare

În linii mari acești liganzi pot fi clasificați în :

— *polieteri macrociclici sintetici de tip „coroană”*, sintetizați de Pedersen, care conțin 9–60 atomi în ciclu și au cavități circulare, bidimensionale (fig. 23.25). Denumirea lor este dată de: natura grupelor din afara ciclului, numărul atomilor din ciclu, denumirea „coroană” și numărul atomilor de oxigen din ciclu. De exemplu: dibenzo-18-coroană-6.

Polieterii macrociclici se remarcă prin capacitatea de a complexa cationi alcalini, alcalino-pământoși și unii cationi ai metalelor tranziționale (fig. 23.26). Prin înlocuirea unei părți din atomii de oxigen cu atomi de azot sau sulf, se obțin polieteri macrociclici heteronucleari, care se disting printr-o scădere a puterii de complexare;

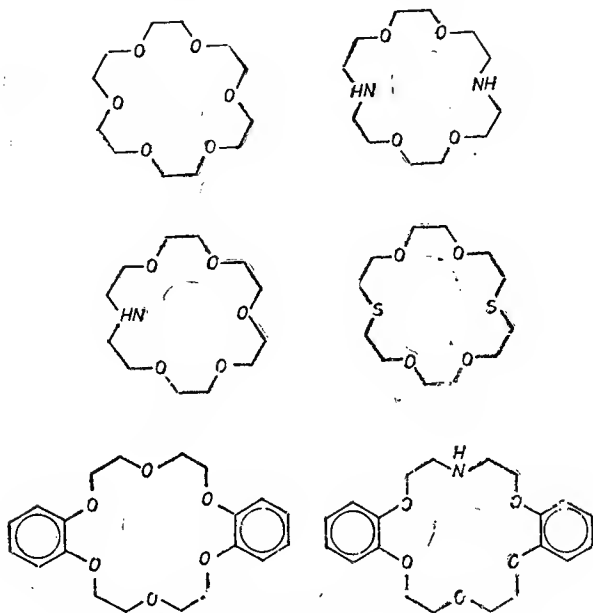


Fig. 23.25. Structura unor polieteri macrociclici de tip „coroană”.

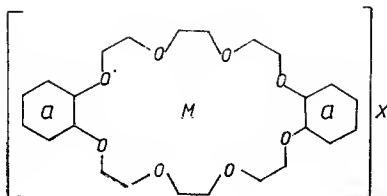


Fig. 23.26. Structura unor criptați metalici cu polieteri macrociclici, unde :

a este benzo-, ciclohexilen-, 2,3-nafto-; $X = I_3, SCN$, iar $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ (I), Ca, Sr, Ba, La, Ce (III).

— *liganți macropoliciclici* sintetizați de Lehn, Sauvage și Dietrich, care conțin cavități intramoleculare tridimensionale sub forma unei cuști. În cadrul macrobiciclicurilor (fig. 23.27), cei doi atomi de azot se află legați prin trei punți constituite dintr-un număr variabil de grupe ($-CH_2-CH_2-O-$), iar denumirea lor se face prin trei numere care se referă la numărul atomilor de oxigen din punți. De exemplu, ligandul din figura 23.28 va fi desemnat [2.2.2]. Introducerea unui al doilea ciclu conferă o mare rigiditate moleculei de ligand, realizând un efect de *cușcă* „efect criptic” asupra cationului inclus, conferind criptaților o mare stabilitate și selectivitate. Notarea lor se face cu simbolul matematic al incluziunii \subset . De exemplu criptatul de sodiu se scrie: $[Na^+ \subset 2.2.2]$.

Liganzii macrotriciclici (fig. 23.29) sînt constituiți din două macrocicluri legate prin două punți care realizează trei cavități: două laterale

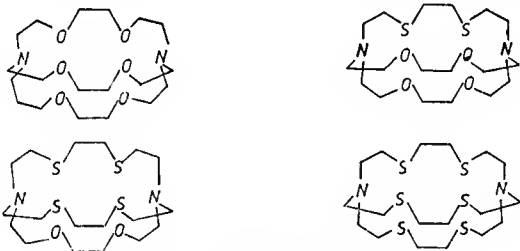


Fig. 23.27. Structurile unor liganți macrobiciclici.

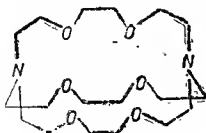


Fig. 23.28. Structura ligandului [2.2.2].

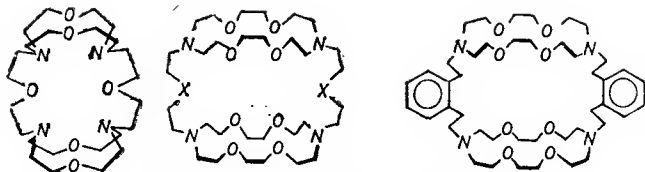


Fig. 23.29. Structura unor liganzi macrotriciclici.

circulare și o cavitate centrală. Criații generați pot fi mononucleari sau binucleari. La rândul lor, cei binucleari pot fi omogeni, de exemplu $[2Ag^+ \subset 23]$, sau heteronucleari, $[Ag^+, Pb^{2+} \subset 25]$. Și în natură există substanțe macrociclice ca de exemplu: hemoglobină, clorofilă, citocromi.

23.3.2. Proprietăți

Complexarea ionilor metalici este reacția cea mai comună a moleculelor macrociclice. Prin includerea unui ion metalic în interiorul cavității sale, o moleculă macrociclică realizează o legătură chimică ionică sau covalentă. Pe cînd legătura covalentă se stabilește între doi atomi care își împart între ei o pereche de electroni, sporind densitatea electronică între cele două nuclee atomice și diminuînd respingerea internucleară, legătura ionică este rezultatul unei atracții electrostatice între ioni de sens opus. De aceea, legătura covalentă este direcționată de-a lungul axei interatomice, pe cînd legătura ionică nu este direcționată. Așa se face, că moleculele macrociclice, în funcție de natura atomilor donori, vor forma legături direcționate sau nedirecționate. De exemplu, eterii „coroană”, care conțin atomi de oxigen ca atomi donori, leagă ionii de metale alcaline, alcalino-pămîntoase sau lantanoide, prin legături mai ales ionice, în timp ce ionii metalelor tranziționale vor prefera moleculele macrociclice care conțin atomi de azot, sulf sau fosfor, cu care formează legături predominant covalente.

În cadrul complexilor cu același fel de legături, de exemplu a celor formați de ionii de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} și Ca^{2+} cu eterii de tip „coroană”, stabilitatea lor depinde, în principal, de dimensiunile relative ale ionilor și ale cavităților moleculelor macrociclice în care aceștia ar trebui să fie găzduiți. Această discriminare în includerea ionilor metalici, denumită *selectivitate*, este o caracteristică importantă a moleculelor macrociclice și pe ea se bazează numeroasele aplicații practice.

Sporind complexitatea acestor molecule prin introducerea unor unități ciclice ulterioare, se obțin molecule macropoliciclice cu selectivitate mărită.

23.3.3. Întrebări

Un aspect important și util al formării creațiilor cu unii ioni metalici îl constituie modificarea radicală a solubilității unor săruri anorganice în solvenți organici. De exemplu, substanțele saline cum sînt $NaOH$, KOH

și KMnO_4 , care nu pot fi dizolvate în hidrocarburi cum este benzenul devin solubile în prezența unui eter „coroană” cum ar fi dicitlohexilul—18—coroană—6.

În mod analog, laboratoarele Shell din Amsterdam au îmbunătățit randamentul de extracție a petrolului din zăcămiutele submarine, prin utilizarea compuşilor macrociclici. După tehnologia clasică, pentru creșterea randamentului extracției se pompează apă de mare care conține în soluție numeroase săruri, printre care și unii sulfați. Aceștia, în contact cu mineralele de bariu prezente în zăcămintele petrolifere, reacționează formînd sulfatul de bariu, un compus foarte insolubil care produce încrustații de-a lungul conductelor de pompare, obturîndu-le. Prin introducerea în interiorul zăcămintului, împreună cu apa de mare, a unui compus macrociclic adecvat, se previne formarea sulfatului insolubil și a încrustațiilor.

O problemă fascinantă care preocupă chimiștii, în prezent, este găsirea unui compus macrociclic, capabil să evite încrustațiile care provoacă sclerozarea arterelor. Deocamdată, aceștia și-au găsit aplicații rezonabile în tratamentul litiazelor căilor urinare, în virtutea marii selectivități de a coordina calciul și magneziul conținuți în calculi și a-i vehicula în urină.

Proprietatea eterilor de tip „coroană” de a forma complecși cu ionii metalelor alcaline se utilizează în biochimie la studiile de transport a ionilor prin membrane. Schematic, considerînd un lichid organic cu rol de membrană sintetică situat între două soluții apoase ce conțin ioni alcalini de concentrații diferite, în mod normal între aceste soluții nu se produc schimburi de ioni. Dizolvînd în lichidul organic un eter „coroană”, devine posibilă migrarea ionilor alcalini corespunzători prin lichidul membrană, de la soluția mai concentrată spre cea mai puțin concentrată, deoarece complexul ion alcalin-eter coroană este solubil în faza organică (fig. 23.30). Alegînd în mod adecvat tipul de eter-coroană, se poate realiza un transport selectiv al unui anumit cation, chiar în prezența altor cationi.

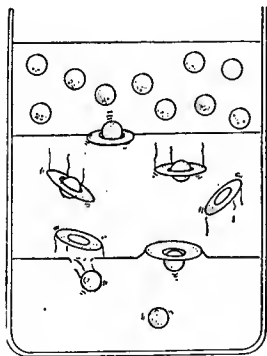


Fig. 23.30. Modul de migrare a ionilor alcalini (notați cu sfere) printr-un lichid membrană, în prezența unui politer de tip „coroană” (notat cu un colac).

Deoarece în natură membranele sînt foarte răspîndite, jucînd roluri de importanță fundamentală, moleculele macrociclice sintetice constituie „sisteme model” în măsură să reproducă principalele caracteristici ale complicatelor sisteme biologice naturale.

Pereții celulelor vii fiind membrane, grație lor globulele roșii au la interior o concentrație înaltă de ioni de potasiu și o concentrație scăzută în ioni de sodiu, pe cînd situația este inversă în plasma sanguină (lichidul care le înconjoară).²

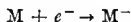
D. J. Cram și colaboratorii au descoperit că unii eteri coroană au capacitatea de a coordina și cationi organici (molecule organice dotate cu sarcină pozitivă). Printre aceștia se numără doi dintre derivații de bipiridil, cunoscuți sub numele de *diquat* și *paraquat*, cu puternice proprietăți erbicide și de schimbători de electroni, după un mecanism similar proteinelor care reglează metabolismul celulelor vii. Dintre moleculele macrociclice sintetice, dibenzo-30-coroană-10 și bisparafenilena-34-coroană-10 leagă în mod stabil și cu mare selectivitate cele două erbicide. Criptații rezultați sînt mai ușor de recunoscut și de măsurat decît erbicii liberi.

Folosind capacitatea liganzilor macropoliciclici de a funcționa ca receptori foarte selectivi ai cationilor alcalini, s-au obținut „*alcaluri*”, anioni ai metalelor alcaline.

După cum se cunoaște, metalele alcaline, din cauza configurației lor electronice, au o puternică tendință de a pierde unicul electron al învelișului exterior, spre a forma cationul monopozitiv M^+ , conform reacției:



În prezența liganzilor macropoliciclici, cationul M^+ este sechestrat de aceștia, iar electronul eliberat reacționează cu alt atom de metal, formînd anionul M^- :



În acest fel a fost sintetizată sodiura de sodiu $[Na\subset 2.2.2]^+Na^-$, sub formă de cristale aurii (fig. 23.31), cu luciu metalic și analogul de potasiu $[K\subset 2.2.2]^+K^-$, substanță solidă albastră și paramagnetică.

Alegînd în mod corespunzător reactivii și condițiile experimentale, se pot obține chiar „*electrurii*”, compuși în care speța anionică este electronul (e^-), iar cationul este un criptat $[M \text{ criptat}]^+$. Astfel de compuși se înscriu în rîndul noilor materiale cu neobișnuite proprietăți chimice și fizico-chimice, în special conductivitatea electrică și fotoconductivitatea. Se apreciază că în viitorul apropiat, studiul criptaților va permite accesul la o nouă chimie a metalelor.

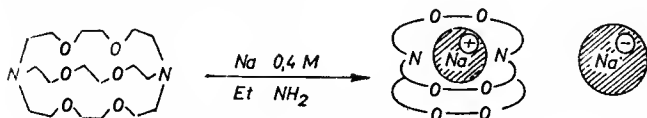


Fig. 23.31. Formarea sodiurii de sodiu.

În afară de moleculele macrociclice care conțin în exclusivitate sau aproape în exclusivitate atomi de oxigen ca atomi donori, s-au sintetizat și molecule macrociclice cu alți atomi donori. Printre aceștia se numără moleculele macrociclice având ca atomi donori atomii de azot, denumite *azamacrocicluri*, care au ca prototip *cyclamul* (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan) (fig. v. 8.19), o tetraamină ciclică, capabilă să reacționeze, în principal, cu ionii metalelor trauzioniale *d*, în stare de oxidare (II) sau (III), formând legături cu caracter covalent, puternice și direcționate.

În azamacrocicluri, atomii de azot donori prezintă o tendință puternică de a se lega cu diferiți cationi, formând specii complexe.

În soluție apoasă, un azamacrociclu manifestă o tendință analoagă de a se fixa de ionii de hidrogen, H^+ , disponibili prin autodisocierea apei, astfel că molecula organică va dobîndi o sarcină pozitivă, care va fi cu atât mai mare cu cît numărul de atomi de azot prezenți este mai mare. În felul acesta, complexul rezultat poate deveni un receptor optim de anioni. După ce s-a sintetizat un macrobiciclu capabil să coordoneze anioni cu simetria sferică (Cl^- , Br^- , I^-), treptat s-au proiectat și realizat alte molecule macrociclice, capabile să coordoneze anioni mai complecși din punct de vedere geometric, cum sînt: ionul liniar de azotură (N_3^-), ionii octaedrici $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și $[Co(CN)_6]^{3-}$ sau anioni de interes biologic (anioni carboxilați, fosfați, derivați nucleotidici etc.).

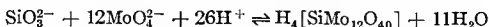
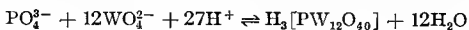
Aplicațiile practice ale moleculelor macrociclice sînt deja numeroase și vor spori în mare măsură. Se așteaptă mari dezvoltări în domeniul creării, pe baza lor, a unor modele ale sistemelor biologice, sintetizîndu-se noi molecule mai sofisticate, în stare să simuleze mai bine proprietățile sistemelor reale. Perspectivele și dezvoltările acestei chimii sînt excepționale, deoarece în principiu nu există nici o limitare a dezvoltării acestui tip de molecule, după cum nu există o limită a ingineriei moleculare și a fanteziei chimiștilor.

23.4. Heteropolianioni

Din marea familie a heteropolielectrolitilor anorganici, s-au evidențiat în mod deosebit, în ultimele decenii, heteropolianionii, în rîndul cărora un loc prioritar îl ocupă heteropolivolfrații. Chimia lor s-a născut odată cu lucrările lui *Berzelius*, în anul 1826, și ale lui *Marignac* asupra 12-molibdofosfatului de amoniu, iar bazele moderne au fost puse de *J. F. Keggin*, în 1933, care dă structura clasei 1:12, o carcasă cu gol tetraedric. Ulterior s-au dezvoltat o serie de școli puternice în acest domeniu, cum sînt cele din S.U.A. (*L. C. W. Baker*), C.S.I. (*V. I. Spînțin*), Franța (*P. Souchay*), România (*R. Ripan*), Germania (*O. Glemser*), Suedia (*L. G. Sillén*), cărora li s-au adăugat, în ultimele decenii, cele din Anglia (*M. T. Pope*) și Japonia (*A. Kobayashi*).

În principiu, heteropolianionii (hpa) se obțin prin condensarea în soluții apoase a unor anioni de oxoacizi polibazici de specii diferite, în special a oxoanionilor de elemente din blocul *p* (BO_2^- , SiO_3^{2-} , GeO_3^{2-} , PO_4^{3-} ,

AsO₄³⁻, TeO₄²⁻, IO₄⁻) cu oxoanioni de metale tranziționale *d* (VO₃⁻, NbO₄²⁻, TaO₄³⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻), în mediu puternic acid. De exemplu:

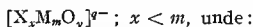


Procesul de condensare care conduce la formarea heteropolianionilor este dependent de *pH*-ul soluțiilor, de concentrație, temperatură și timp.

Structura lor mult controversată, conceptual, și-a făcut debutul cu teoria lui Miolati-Rosenheim, aplicată la studiul unor heteropolianioni din clasa 1:12. Conform acestei teorii, se consideră că în acidul ipotetic H_{12-n}[Xⁿ⁺O₆], prin substituția totală sau parțială a atomilor de oxigen cu oxoanioni ai molibdenului (MoO₄²⁻, Mo₂O₇²⁻) sau wolframului (WO₄²⁻, W₂O₇²⁻) se obțin două serii limită de izopoliciacizi: H_{12-n}[Xⁿ⁺(MO₄)₆] și H_{12-n}[Xⁿ⁺(M₂O₇)₆]. Principalul neajuns al teoriei l-a constituit bazicitatea ridicată a acestor izopoliciacizi, șapte în cazul derivatului fosfomolibdenic și opt a celui silicomolibdenic, precum și imposibilitatea evidențierii ionilor simpli de Mo₂O₇²⁻ și W₂O₇²⁻. Încercarea de a scoate din impas problema bazicității prin teoria „disociației unice” elaborată de Ripau și Liteanu, conform căreia ionii de hidrogen care corespund cu sarcina atomului central X disociază în bloc, fără trepte, s-a dovedit nesatisfăcătoare. Ulterior, conceptul structural a fost îmbunătățit de Pfeiffer (1919), care consideră că în acidul ipotetic la care ne-am referit, gruparea XO₆ joacă rolul de ion central, fixând în jurul ei, în sfera a doua de coordonare, specii de tipul MO₃, specii care dau naștere la heteropolianioni de forma: [XO₆(MO₃)₁₂]^{x-}, ca de exemplu H₇[PO₆(WO₃)₁₂].

Bazindu-se pe considerații de ordin geometric, Pauling creează primul model tridimensional al clasei 1:12, care, în cazul 12-molibdofosfatului de amoniu, ar consta dintr-o înconjurare tetraedrică a atomului central de fosfor (PO₄) și de înconjurări octaedrice ale atomilor de molibden (MoO₆), astfel încât fiecare octaedru este legat prin vîrfuri de trei vecini. Deoarece o astfel de structură ar conduce la o sarcină foarte mare a ionului complex rezultat [PO₄Mo₁₂O₃₄]³⁹⁻, Pauling admite ca necesară o încatenare mai puternică a octaedrelor MoO₆, prin punerea în comun atît a vîrfurilor cît și a muchiilor. Această presupunere a fost confirmată mai tîrziu de Keggin (1933) prin difracție de raze X și reconfirmată de Bradley și Illingworth (1936).

În prezent, cea mai simplă reprezentare a heteropolianionilor este dată de formula generală:



— X este atomul central, denumit și *heteroatomul polianionului* sau *heteroatomul primar*, în moleculă aflîndu-se în proporție atomică mai mică și în stare de oxidare pozitivă. El poate fi reprezentat de majoritatea elementelor din sistemul periodic;

— M este atomul adend al polianionului și prezintă înconjurare cvasioctaedrică. El se află, de asemenea, în stare de oxidare pozitivă și participă la formarea moleculei în proporție atomică mai mare. Metalele care pot îndeplini acest rol se limitează în principal la molibden, wolfram și mai rar vanadiu, niobiu și tantal, în stările de oxidare cele mai înalte.

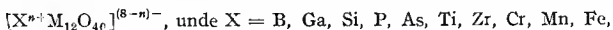
O clasificare riguroasă a heteropolianionilor este greu de realizat, din cauza numărului mare de varietăți structurale și a complexității acestora. Dintre criteriile cele mai satisfăcătoare, luate de obicei în considerare, se menționează clasificările după:

- raportul dintre heteroatomi și atomi adenzi, care disting următoarele serii principale: 1:12; 1:11; 1:10; 1:9; 1:6; 2:18; 2:17 etc;
- înconjurarea heteroatomului primar, în compuși cu carcasa tetraedrică (XO_4), octaedrică (XO_6), cubică (XO_8), icosaedrică (XO_{12});
- identitatea chimică a atomilor adenzi în: heteropolimolibdați, heteropoliwolframați, heteropolivanadați etc;
- structura electronică a heteroatomului primar în: specii cu și fără perechi de electroni neparticipanți.

Proprietăți. Heteropoliacizii și sărurile lor au greutatea moleculare și bazicități mari și cristalizează cu un număr mare de molecule de apă (12–58). Totodată, heteropoliacizii se comportă ca acizi puternici, mai tari decât acizii simpli, cu înaltă activitate și selectivitate, ușor solubili în apă, alcool și eter. Sărurile de potasiu, cesiu, amoniu, precum și cele cu baze organice și alcaloizi ale heteropolianionilor au solubilități foarte scăzute în apă. Stabilitatea lor depinde de pH-ul soluțiilor, în general, heteropolianionii fiind stabili în medii puternic acide. Unele săruri ale lor au excelente proprietăți de schimb ionic, selectivitate deosebit de mare pentru cationi mari, rezistență chimică în mediu acid și neutru, rezistență înaltă la acțiunea radiațiilor nucleare și a temperaturilor ridicate. Datorită caracterului de oxidanți puternici polielectronici, prezintă remarcabile proprietăți catalitice.

23.4.1. Heteropolianioni cu structuri saturate (complete)

Seria 1:12 cu structură Keggin și heteroatom coordonat tetraedric. Heteropolianionii din această serie sînt de tipul:



Co ...

M = V, Nb, Mo, W.

Membrii acestei serii au fost cel mai mult studiați și cel mai bine caracterizați.

Conform modelului dat de Keggin, structural sînt constituiți dintr-un grup primar XO_4 , care creează un gol tetraedric cu elementul X în centru. La rîndul lui, acest gol este înconjurat simetric de o carcasă (fig. 23.32) formată din 12 octaedre MO_6 , grupate trei cîte trei, cu muchii comune, alcătuiind în total patru triplete M_3O_{13} (fig. 23.33). În cadrul carcasei, fiecare atom de metal este legat de alți patru atomi de metal prin intermediul unor punți de oxigen, punți în care, conform ciclului dat de S i d g w i c h (fig. 23.34), atomii de oxigen sînt neechivalenți și anume:

— un atom de oxigen (1) este comun la tetracru și trei octaedre ($\text{W}-\text{O} = 0,184 \text{ nm}$), iar alt atom de oxigen (2) este legat ca atom terminal ($\text{W}-\text{O} = 0,201 \text{ nm}$);

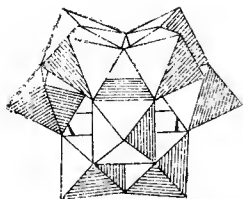


Fig. 23.32. Structura carcasei de tip Keggin, corespunzătoare seriei 1:12.

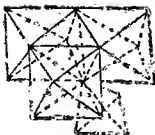


Fig. 23.33. Structura unui triplet M_3O_{13} .

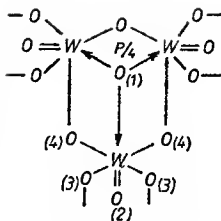


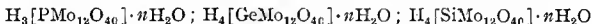
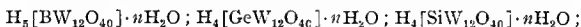
Fig. 23.34. Ciclul Sidgwick

— doi atomi de oxigen (3) sînt comuni la două octaedre din grupări W_3O_{13} diferite ($W-O = 0,193$ nm), iar alți doi atomi de oxigen (4) sînt comuni la două octaedre din același grup W_3O_{13} ($W-O = 0,197$ nm).

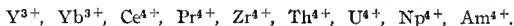
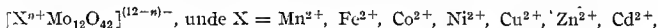
Deoarece fiecare atom de metal din carcasă este înconjurat în cadrul tripletului, așa cum rezultă din ciclul Sidgwick, numai de cinci atomi de oxigen, pentru a fi satisfăcut coordinativ (octaedric), el stabilește legături coordinative de tip donor-acceptor și cu unul din atomii de oxigen ai tetraedrului NO_4 .

Teoretic, structurile Keggin admit cinci izomeri geometrice, dintre care unul este structura ca atare, iar ceilalți patru se obțin prin rotirea fiecăruia din cele patru triplete cu 60° , în jurul uneia din axele ternare.

Dintre heteropoliacizii cu structură Keggin completă se menționează:



Seria 1:12 cu heteroatom coordonat icosaedric. Baker și colab. au observat că unii cationi în stare de oxidare (II), (III) și (IV) formează heteropolimolibdați care se încadrează în seria 1:12, dar de tipul:



Structural, atomul central X se află în centrul unui gol icosaedric, realizat de o carcasă constituită din șase unități Mo_2O_9 , unite printr-un vîrf comun (fig. 23.35). La rîndul lor, unitățile Mo_2O_9 , sînt perechi de cite două octaedre MoO_6 , unite printr-o față comună. Prototipul acestei serii este heteropolimolibdatul de ceriu (IV), $(NH_4)_2H_6[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 12H_2O$.

Seria 2:18 cu structură Dawson. Dawson (1953) stabilește că heteropolianionii din seria 1:9, care au heteroatomul înconjurat tetraedric,

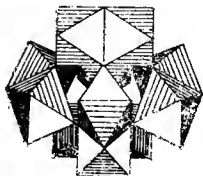


Fig. 23.35. Structura carcasei seriei 1:12, cu heteroatom înconjurat icosaedric.

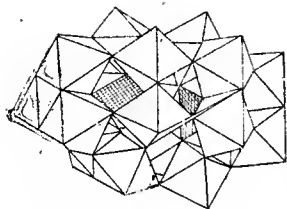


Fig. 23.36. Structura carcasi de tip Dawson.

în realitate sînt dimeri cu formula generală: $[X_2^{n+}M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$, unde:

$X = P^{5+}, As^{5+}$, iar $M = Mo^{6+}, W^{6+}$.

Formal, structura acestei serii rezultă prin unirea a două jumătăți de anion $[XM_9O_{34}]^{9-}$, obținute fiecare prin îndepărtarea unei grupări de trei octaedre M_3O_{13} , din cîte o carcasă de tip Keggin (seria 1:12). Se obține astfel seria integrală 2:18, care conține un gel format de o carcasă constituită din 18 octaedre MO_6 , care înconjoară cei

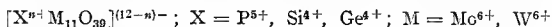
doi heteroatomi X, în așa fel încît fiecare își păstrează coordonarea tetraedrică (fig. 23.26). Prototipul acestei serii, studiat de Dawson, este:



23.4.2. Heteropolianioni cu structuri nesaturate (lacunare sau cu defect)

Structurile nesaturate, formal, provin prin îndepărtarea unuia sau a mai multor octaedre MO_6 din structurile complete de tip Keggin sau Dawson. Principalele serii cu structuri lacunare sînt: 1:11; 1:10; 1:9; 1:6; 2:17.

Seria 1:11 cu structură Keggin lacunară. Compușii seriei 1:11 au structură nesaturată, determinată de lipsa unui octaedru MO_6 respectiv a unui grup MO din cadrul unei carcasi Keggin și sînt de forma generală:

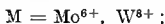
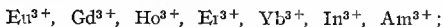
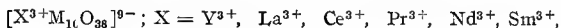


Cei mai reprezentativi compuși din această serie sînt: $K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 15H_2O$ și $(NH_4)_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$.

Șinteza lor se bazează pe descompunerea controlată a heteropolianionilor saturați ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ etc.) sub acțiunea $KHCO_3$.

Din cauza absenței unui grup MO din molecula lor le conferă un caracter nesaturat, ei manifestă o mare afinitate pentru o serie de cationi metalici și capacitatea de a forma complecși stabili de tipul ZL sau ZL_2 , în cadrul cărora heteropolianionii nesaturați pot funcționa ca liganzi ($L = XM_{11}O_{39}^{n-}$ iar $Z = Y, Te, Th, U, Ru, Rh$; $X = P$). De exemplu: $K_{11}[Rh(PW_{11}O_{39})_2]$; $K_{16}[U(PW_{11}O_{39})_2]$ etc. (v. hpa cu structuri modificate).

Seria 1:10 cu heteroatom coordonat cubic (XO_8). Weakley (1974) obține decamolibdați și decawolframați de formă generală:



Seria 1: 9 cu heteroatom coordonat octaedric. Formal, prin îndepărtarea unui triplet de trei octaedre MO_6 adiacente dintr-o carcasă Keggin 1: 12 saturată, se obține o serie lacunară de tip: $[\text{X}^{n+}\text{M}_9\text{O}_{32}]^{6-n-}$, unde $\text{X} = \text{Mn}^{3+}, \text{Ni}^{4+}$, iar $\text{M} = \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$. În realitate, seria 1: 9 are o structură „sandwich” constituită din trei octaedre MO_6 deasupra și trei octaedre MO_6 dedesubtul unui gol octaedric, înconjurat de alte trei octaedre MO_6 (fig. 23.37). Compuși reprezentativi ai acestei serii sînt:

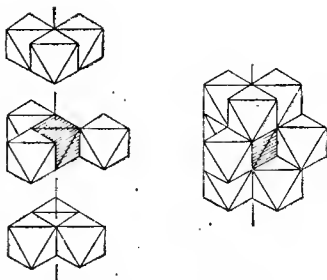
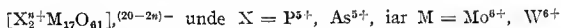


Fig. 23.37. Formarea și structura seriei 1: 9.

$(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — cristale roșii-portocalii și

$(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — cristale negre.

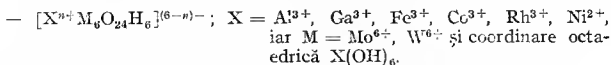
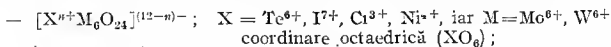
Seria 2: 17 cu structură Dawson lacunară. Prin îndepărtarea unui octaedru MO_6 , deci a unui atom de metal și a oxigenului său terminal dintr-o carcasă de tip Dawson completă, se obține un anion cu structură lacunară de tipul:



Compuși reprezentativi ai seriei sînt: $\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ și $(\text{NH}_4)_{16}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Sinteza lor se realizează prin descompunerea controlată a heteropolianionilor saturați de tip Dawson sub acțiunea KHCO_3 .

Avînd o mare afinitate pentru cationi metalici, heteropolianionii nesaturați din seria 2: 17 pot funcționa ca liganzi și genera complecși stabili de tipul ZL sau ZL_2 , unde $\text{L} = \text{X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, iar $\text{Z} = \text{U}, \text{Y}, \text{Rh}, \text{Th}, \text{Ru}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{P}$, cum sînt: $\text{K}_{17}[\text{Rh}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ și $\text{K}_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. (v. hpa cu structuri modificate).

Seria 1: 6 cu structură Anderson. În 1937 Anderson și ulterior Evans, în 1959, au sintetizat primul reprezentant al seriei 1: 6, teluromolibdatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, care s-a dovedit a prezenta o structură plană formată dintr-un inel de șase octaedre MoO_6 , dispuse în jurul unui gol octaedric, în centrul căruia se află atomul de Te^{6+} (fig. 23.38). Ulterior s-a stabilit existența a două subclase de compuși ai seriei 1: 6, ambele cu coordinare octaedrică a heteroatomului primar:



Un compus binecunoscut al seriei este și $\text{Na}_3\text{H}_6[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

23.4.3. Heteropolianioni cu structuri modificate

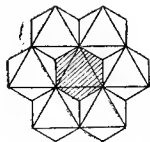


Fig. 23.38. Structura inelară cu gol octaedric, corespunzătoare seriei 1 : 6.

Prin înlocuirea unui atom de metal (Mo, W) dintr-un octaedru MO_6 al carcasei de tip Keggin sau Dawson saturate, se obțin serii modificate, dar saturate. Altfel spus, aceste serii pot fi considerate drept combinații complexe de tip ZL sau ZL_2 , în care funcția de ligand (L) este îndeplinită de un heteropolianion nesaturat (lacunar), ca de exemplu: $\text{L} = \text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ sau $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{9-}$.

Seria 1 : 1 : 11 cu structură Keggin modificată.

Deși Baker este descoperitorul acestei serii, pentru care a propus mai multe formulări, Tourné (1969) este cel care a dat o formulare acceptată în prezent:

$[\text{ZXM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ respectiv $[\text{Z}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$, unde $\text{X} = \text{B}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$; $\text{M} = \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$, iar $\text{Z} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ etc.

Weakley (1973) a introdus forma prescurtată de notare: ZL respectiv ZL_2 , în care $\text{L} = \text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Pentru exemplificare se prezintă unii complecși cu liganzi de heteropolianioni nesaturați sintetizați de Gh. Marcu și colab. (1978–1981):

$[\text{Z}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{14-}$; $\text{Z}^{4+} = \text{Te}, \text{Th}$; $[\text{Z}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$; $\text{Z}^{3+} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$;
 $[\text{Z}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$; $\text{Z}^{4+} = \text{Te}, \text{Th}, \text{U}$.

Seria 2 : 1 : 17 cu structură Dawson modificată. Pe baza lucrărilor lui Weakley (1968), Baker și Figgis (1970) propun o serie de formulări, care au fost abandonate și înlocuite cu cele date de Tourné (1969):

$[\text{ZX}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$ respectiv $[\text{Z}(\text{X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61})_2]^{n-}$, unde: $\text{X} = \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$;
 $\text{M} = \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$, iar $\text{Z} = \text{Te}^{4+}, \text{Ru}^{3+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$.

Ulterior s-au introdus și în acest caz formulările prescurtate ZL pentru complecși în care raportul metal-ligand este de 1 : 1 și ZL_2 corespunzător raportului 1 : 2, unde $\text{L} = [\text{X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$; $\text{X}^{5+} = \text{P}, \text{As}$.

Spre exemplificare se prezintă unii complecși cu liganzi de heteropolianioni nesaturați, sintetizați de Gh. Marcu și colab. (1978–1981):

$[\text{Z}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$; $\text{Z}^{4+} = \text{U}, \text{Th}, \text{Te}$ și $[\text{Z}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$; $\text{Z}^{3+} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$.

23.4.4. Heteropolianioni cu atomi adenzi amestecați

Numeroși heteropolianioni cu structură Keggin sau Dawson, saturată sau lacunară, pot să conțină adenzi amestecați, formați din două sau mai multe metale. Pentru exemplificare se prezintă cîțiva derivați cu structură Keggin modificată:

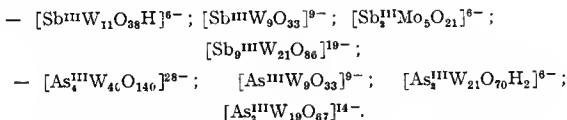
$[\text{PMo}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{3-}$; $x = 2-11$; $[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$; $x = 1-3$;
 $[\text{PV}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$; $x = 1-4$; $[\text{PMnMo}_2\text{W}_9\text{O}_{41}\text{H}_2]^{5-}$.

Dintre compușii cu structură Dawson modificată se menționează:

$[\text{P}_2\text{MnMoW}_{16}\text{O}_{62}\text{H}_2]^{8-}$ și $[\text{P}_2\text{NiMoW}_{16}\text{O}_{62}\text{H}_2]^{8-}$.

23.4.5. Heteropolianioni cu heteroatomi posedînd perechi de electroni neparticipanți

Spre deosebire de heteropolianionii obișnuiți care au toți electronii heteroatomilor primari angajați în legături cu liganzii, se cunosc un număr restrîns de anioni cu heteroatomi care posedă o pereche de electroni neparticipanți, cum sînt :

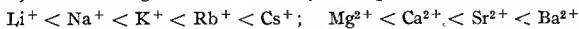


Structural, în toți acești compuși, heteroatomii primari sînt coordinați tetraedric.

Se apreciază că această clasă specială de heteropolianioni prezintă o mare importanță teoretică și practică, în viitor fiind de așteptat descoperirea unor proprietăți spectaculoase, care să conducă la implicații neprevăzute în chimia coordinativă.

23.4.6. Heteropolianioni în calitate de criptanzi

O proprietate caracteristică a heteropolianionilor cu heteroatom posesori de electroni neparticipanți s-a dovedit a fi capacitatea de a funcționa ca liganzi de sechestrare (criptanzi) față de cationii metalelor din blocul s. În mod concret, compușii de arsen și stibiu: $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$, $[\text{Sb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{19-}$ formează cu metalele alcaline criptați de tipul: $[\text{M}^+\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{27-}$ respectiv $[\text{M}^+\text{Sb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$. Efectul de stabilizare al criptaților de acest gen variază în funcție de specia cationică, în ordinea :



— Structura criptandului $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ (fig. 23.39) este formată din patru ansambluri Keggin, $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$, legate două câte două prin câte un octaedru MO_6 extern (fig. 23.40). Totodată, fiecare subunitate $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ constituită din trei grupuri W_3O_{13} este dispusă trigonal în jurul unui atomi de arsen (III), iar perechea de electroni neparticipanți este orientată spre deschiderea structurii $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$.

În ansamblu, structura este lacunară, cu cinci poziții active și anume: una centrală (S_1) și patru poziții simetrice (S_2). Poziția centrală este delimitată de opt atomi de oxigen terminali, iar celelalte poziții sînt delimitate fiecare de câte patru atomi de oxigen terminali și câte o pereche de electroni neparticipanți ai arsenului (III).

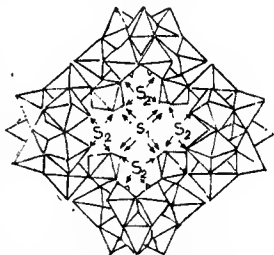


Fig. 23.39. Structura criptandului $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$.

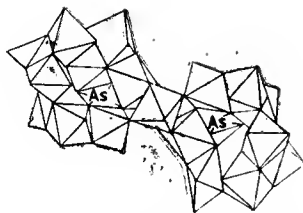


Fig. 23.40. Structura ansamblului format din două unități $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ unite printr-un octaedru WO_6 .

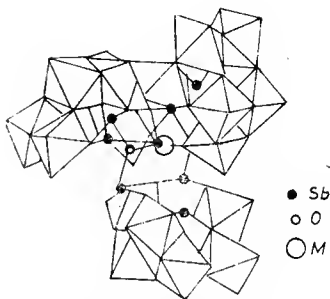
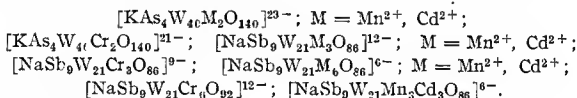


Fig. 23.41. Structura criptandului $[\text{Sb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{19-}$.

— Structura criptandului $[\text{Sb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{19-}$ este alcătuită dintr-un ansamblu trigonal format din trei subunități $\text{SbW}_7\text{O}_{24}$, unite între ele prin două grupări externe Sb_3O_7 (fig. 23.41). În criptandul $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ cationul Na^+ se află în centrul structurii.

Subunitățile $\text{SbW}_7\text{O}_{24}$ derivă dintr-o structură ipotetică Keggin SbW_{12} , prin îndepărtarea formală a cinci octaedre WO_6 din grupuri diferite. Asamblarea octaedrelor în cadrul unei subunități poate fi descrisă convențional ca fiind formată din două grupuri W_3O_{10} , unite printr-un octaedru în centrul căruia se află al șaptelea atom de wolfram. Lanțurile $\text{Sb}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{Sb}$ formează un inel biciclic care delimitează șapte poziții active și anume: o poziție activă centrală care găzduiește cationul Na^+ și încă șase poziții active, câte două pentru fiecare subunitate $\text{SbW}_7\text{O}_{24}$. Practic, fiecare poziție activă este delimitată de șase vacanțe coordinative: cinci atomi de oxigen terminali și o pereche de electroni neparticipanți ai stibiului (III). Cationul Na^+ se află în centrul unei biprisme trigonale.

Recent, G. h. M a r c u și colab. (1986) au sintetizat noi heteropolianioni criptați de tipul:



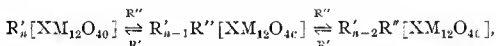
23.4.7. Aplicații ale heteropolianionilor

Având o serie de proprietăți valoroase, heteropolianionii și-au găsit numeroase aplicații în analiza chimică, în cromatografia pe coloană și pe hîrtie impregnată, în procesele de cataliză, la doparea unor metale cu elemente nobile, în cercetări medicale și altele.

— În analiza chimică, heteropolianionii se utilizează mai ales ca agenți de precipitare, fiind reactivi foarte sensibili pentru determinarea unor cationi cum sînt cei de potasiu, cesiu, taliu (I), staniu (II), plumb (II), stibiu (III), a coloranților bazici, alcaloizilor, aminelor, medicamentelor fenotiazinice, vitaminelor, carotinoidelor etc. De asemenea, se utilizează cu succes în analiza spectrofotometrică a siliciului, fosforului, arsenului, molibdenului, wolfranului, niobiului, tantalului și uraniului.

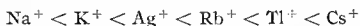
— Ca schimbători de ioni anorganici. Numeroase săruri greu solubile ale unor heteropolianioni, în special a celor din seria 1:12, cu potasiu, cesiu, taliu, argint, amoniu sau baze organice prezintă excelente proprietăți de schimb ionic și selectivitate deosebit de mare pentru cationi, mai ales pentru metalele alcaline grele.

După Healy, reacția de schimb ionic este dată de echilibrul în trepte:



unde R' și R'' sînt cationi ce dau săruri greu solubile (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+).

Pentru cationitul 12-molibdofosfat de amoniu, ordinea afinităților pentru cationi este:

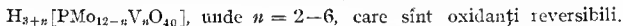


Eluarea cationilor mono- și divalenți de pe colcană se face cu o soluție de azotat de amoniu concentrată. Practic se pot folosi cele mai variate tehnici de lucru, cum sînt: cromatografia pe coloană, în strat subțire sau pe hîrtie, ori membrane impregnate (cromatografia de retenție).

Cu ajutorul unor cationiți de acest gen s-au elaborat o serie de metode de separare a unor radioizotopi din diferite sisteme întîlnite în tehnica nucleară. În particular, de mult succes se bucură utilizarea 12-fosfowolframului sau 12-fosfomolibdatului de amoniu la absorbția radioizotopului de cesiu (^{134}Cs) din soluțiile de combustibili nucleari uzați și din produsele poluate, cum sînt apele riurilor, laptele animal etc.

O cale importantă de aplicare a heteropolianionilor în analiza rapidă o constituie cromatografia de retenție. Astfel, prin precipitarea unor săruri greu solubile ale lor, direct pe hîrtii de filtru imbibate cu izopoliacizi, s-au instituit numeroase metode de separare și concentrare a unor radioizotopi din diferite sisteme.

— În cataliza chimică omogenă, utilizarea heteropoliacizilor a deschis largi perspective în sinteza industrială, bazate pe caracterul lor de oxidanți polielectronici puternici. Proprietăți catalitice superioare manifestă heteropoliacizii de tip Keggin cu atom central format din siliciu, fosfor sau arsen și avînd ca heteroatomi, molibden, wolfram, sau vanadiu. Proprietăți catalitice remarcabile prezintă și heteropoliacizii micști de tipul:

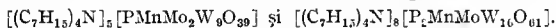


O mare parte dintre aplicațiile lor se referă la oxidarea olefinelor (etilena, propilena, butilena și olefinele superioare) cu ajutorul $H_9[PMo_6V_6O_{40}]$. Pentru transformarea olefinelor în alcooli și esteri s-a folosit catalizatorul $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}]$.

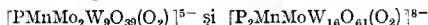
În sinteza organică, un aport deosebit îl pot aduce heteropoliacizii în reacțiile de polimerizare și izomerizare. De exemplu, acizii 12-wolfram-silicic și 12-wolframofosforic conduc la polimerizarea etilenei, iar analogii de molibden facilitează polimerizarea benzil-alcoolilor sub forma unor polimeri termorezistenți.

— Alte utilizări ale heteropoliacizilor și sărurilor lor se referă la confecționarea de țesături rezistente la foc, ca inhibitori de coroziune a obiectelor de oțel, la fabricarea unor condensatori electrolitici stabili, la doparea cu rodiu a wolframului din care se trag sîrme pentru filamente prin intermediul compușilor: $K_{11}[Rh(PW_{11}O_{39})_2]$ și $K_{17}[Rh(P_2W_{17}O_{61})_2]$ și altele.

Unii heteropolianioni se comportă ca transportori de oxigen reversibili. Această proprietate o prezintă compuși care conțin 1—2 molecule de apă de constituție. Prin tratare cu săruri de tetraalchilamoniu, în rețeaua lor apar goluri nesaturate coordinativ, care conferă heteropolianionului o reactivitate față de liganzii donori de electroni. Astfel se comportă următoarele săruri de tetraalchilamoniu ale unor heteropolianioni cu mangan:



Dizolvate în toluen și barbotînd oxigen molecular la $-30^\circ C$, acesta este fixat în rețeaua heteropolianionilor respectivi, rezultînd anioni de forma:



pe care apoi îl pot ceda prin aducere la temperatura camerei sau prin barbotare de azot molecular.

Cea mai spectaculoasă și recentă posibilitate de aplicare se referă la heteropolianionii cu heteroatomi posesori de perechi de electroni neparticipanți, care sînt capabili să funcționeze ca liganzi de sechestrare (criptanzi) și să formeze criptați, în special cu metale din blocul s.

24. | Materiale magnetice

Multe din realizările tehnicii contemporane de vîrf nu ar fi posibile fără existența unor materiale magnetice cu calități superioare.

În principal, acestea sînt constituite din aliaje ale fierului cu diferite metale sau din oxizi dubli (ferite), și unele și altele fiind capabile să deformeze un cîmp magnetic și să concentreze liniile de forță în regiunea în care se găsesc.

Luînd în considerare caracteristicile magnetice, materialele de acest gen se clasifică în *materiale magnetice dure*, cele care păstrează magnetizarea și după încetarea acțiunii cîmpului magnetizant, și *materiale magnetice moi*, cele care pierd magnetizarea în absența cîmpului magnetizant. De aici precizarea că denumirile de dure sau moi nu se referă la proprietățile fizice propriu-zise, în practică fiind cunoscute materiale magnetice moi cu duritate mare și invers.

24.1. Materiale magnetice dure

Caracteristica fundamentală a materialelor magnetice dure este subliniată, așa cum s-a arătat mai înainte, de faptul că ele își păstrează magnetizarea și după îndepărtarea cîmpului magnetizant exterior. În general, fluxul magnetic obținut la saturație nu rămîne constant, ci scade în timp după o lege logaritmică, în urma unui fenomen de îmbătrînire naturală. Totodată, stabilitatea lor depinde și de alți factori care pot influența caracteristicile magnetice, cum sînt: solicitările mecanice (șocuri, vibrații), cîmpurile străine (electromagnetice, ale mașinilor electrice etc.) și temperatura, cel mai important factor care, pe măsură ce crește, conduce la scăderea fluxului magnetic.

Materialele magnetice dure se utilizează la fabricarea magneților permanenți utilizați în instalațiile care produc energie electrică, mecanică, acustică etc. și ele constau din aliaje metalice turnate, din pulberi de aliaje metalice presate ori din pulberi de oxizi dubli hexagonali (ferite) presate și sinterizate după metode ale metalurgiei pulberilor.

Majoritatea magneților permanenți turnați sînt aliaje ale fierului cu diferite metale, în special tranziționale. Un loc important îl ocupă aliajele fierului cu aluminiu și nichel (*Alni*), cele cu aluminiu și cobalt (*Alnico*) sau cele bogate în cobalt, cu conținut de vanadiu (*Vicalloy*). De asemenea, se cunosc și aliaje pe bază de mangan sau cu metale prețioase (Pt + Co).

Aliaje magnetice turnate. Majoritatea aliajelor magnetice dure se obțin în cuptoare electrice cu arc sau cu inducție, în atmosferă cu aer sau gaz (argon), care să asigure un timp scurt de topire și o agitare bună a băii (pentru omogenizare), constituită din materii prime pure, după care se toarnă direct din cuptor în forme (bare). La topirea în cuptor deschis, șarja se acoperă cu zgură protectoare (sticlă pisată, cînd se lucrează în creuzet acid). Elementele componente se introduc în cuptor într-o anumită ordine. De exemplu la aliajele alni și alnico se introduc mai întîi fierul, nichelul și cobaltul, apoi cuprul și la sfîrșit aluminiul.

Decorec magneții rezultați prin turnare au caracteristici magnetice slabe, mai ales dacă răcirea după solidificare nu s-a făcut într-un timp critic corespunzător, sînt necesare tratamente termice de omogenizare și revenire. Omogenizarea se realizează la temperaturi înalte, cuprinse între 1100—1300°C, cu răcire controlată, cu circulație de aer sau cu apă clocotită, urmată de o revenire în jur de 600°C, cu răcire lentă în cuptor. Practic, tratamentul termic se realizează în două cuptoare: într-unul se face o preîncălzire lentă pînă la 700°C, iar în celălalt, o încălzire rapidă pînă la temperatura de omogenizare prescrisă, apoi se răcește în timp critic. Acest tratament de revenire este de lungă durată, de la cîteva ore pînă la două zile și el limitează mărirea magneților pentru obținerea caracteristicilor optime. Uneori răcirea se face în cîmp magnetic puternic (8000 A/cm ~ 10 000 Oe), pentru a imprima aliajelor caracteristici magnetice superioare. Revenirea se realizează în cuptoare încălzite cu sîrme rezistive (Kanthal, crom-nichel).

Principalele dezavantaje ale magneților turnați se referă la faptul că se obțin greu în dimensiuni mici și complicate, la turnare se face risipă de material, iar produsele finite pot prezenta goluri și fisuri.

Magneți obținuți prin metalurgia pulberilor. *Magneți prin presarea și sinterizarea pulberilor.* Pulberile elementelor componente pure se amestecă în raporturi determinate, în mori turnante cu palete, pentru o cît mai bună omogenizare, apoi se presează în matrițe de oțel și se sinterizează la temperaturi cuprinse între 1250—1370°C, în atmosferă de argon. După sinterizare, produsele obținute se rectifică cu pietre abrazive la dimensiuni prescrise, apoi se supun la tratamente termice de omogenizare și revenire, identice cu ale magneților turnați.

Dintre elemente, aluminiul nu se introduce ca pulbere pură, ci sub formă de prealiaj (50 % Fe + 50 % Al), pulbere.

Proprietățile magnetice ale aliajului rezultat depind de puritatea materiilor prime, de mărirea particulelor, de densitatea obținută după sinterizare și de tratamentul termic de omogenizare și revenire. Aceste proprietăți sînt comparabile cu ale magneților turnați. În general, cîmpul coercitiv este la fel de mare, însă inducția remanentă și energia magnetică sînt cu circa 5—10 % mai mici.

Principalele avantaje ale magneților sinterizați se referă la: menținerea în limite stricte a compoziției dorite, structură omogenă și deci flux magnetic uniform, rezistență superioară la șocuri și vibrații și utilizarea integrală a materiilor prime.

În general, aceștia au preț de cost mai ridicat și energii magnetice mici, deoarece nu se pot obține cristale dirijate. Pe această cale se obțin, în special, magneții oxidici din ferite. Amestecul oxidic în raporturi stoechiometrice se presează, se presinterizează la 1100°C , se macină în mori cu bile, se presează din nou sub acțiunea unui cîmp magnetic puternic ($8000 \text{ A/cm} \sim 10000 \text{ Oe}$) și apoi se sinterizează a doua oară la $1100 - 1300^{\circ}\text{C}$.

Pentru obținerea de magneți flexibili plastici, pulberile de magneți oxidici se amestecă cu un liant și, prin metoda de extrudare, se fabrică sub formă de benzi care se taie în dimensiuni dorite.

De asemenea, se pot produce și magneți metalici de tipul *alnî* (Al-Ni-Fe) și *alnico* (Al-Ni-Co-Fe). Pulberile componentelor în stare pură se amestecă în raporturi stoechiometrice, în mori turnate cu palete, se presează în matrițe de oțel și se sinterizează la temperaturi cuprinse între $1250 - 1370^{\circ}\text{C}$, în atmosferă de hidrogen. Pentru omogenizare și revenire se supun la tratamente termice identice cu ale magneților turnați. Omogenizarea se realizează la temperaturi mai ridicate cu aproximativ 30°C decât în cazul magneților turnați.

Magneți din pulberi de aliaje presate la rece. În cazul aliajelor fragile, obținute în cuptoare de inducție sau cu arc, în atmosferă inertă de heliu sau argon, după turnare în bare, acestea se transformă în pulberi fine prin uscare în mori vibrante în prezență de toluen. După îndepărtarea toluenului, se magnetizează în cîmp magnetic puternic ($8000 \text{ A/cm} \sim 10000 \text{ Oe}$), se pun în matrițe de oțel, se acoperă cu un strat subțire de staniu și se presează la 80 kN/cm^2 . În unele cazuri, pulberea se presează fără a fi acoperită cu staniu. După prima presare, acestea se împachetează în folii de plumb umectate cu mercur, se presează din nou la presiuni moderate timp de 10 ore, apoi se presează încă odată la presiuni mari.

Pe această cale se prepară magneți din compuși ai pământurilor rare, cum sînt cei de tip MCo_5 , unde $\text{M} = \text{Y, La, Ce, Pr, Sm}$, sau de tip $\text{M}_2(\text{Co, Fe})_{17}$, de exemplu $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$.

Principalele materiale magnetice dure din care se confecționează magneții permanenți pot fi clasificate în:

Oțeluri cu structură martensitică, obținute prin răcire rapidă a oțelurilor de la o temperatură înaltă, prin turnare și forjare. Forjarea și laminarea se fac între $1000 - 1500^{\circ}\text{C}$, după care se călesc la $810 - 880^{\circ}\text{C}$. Sînt dure și rezistente la solicitări mecanice, însă au ca principal dezavantaj slăbirea proprietăților magnetice în timp, chiar la temperatura ambiantă. Pentru prevenirea acestui fenomen de îmbătrînire se supun la tratamente termice, care constau din menținerea timp de câteva ore la $100 - 120^{\circ}\text{C}$ sau fierberea în apă ori ulei mai multe ore.

Printre ele se disting :

- oțelul cu 6% W, cu caracteristici superioare oțelului cu carbon ;
- oțelul cu 3,5% Cr, mai puțin sensibil la tratamentele chimice ;
- oțelul cu 3—35% Co, cu caracteristici superioare celor cu wolfram și cobalt, deoarece ajută la difuzarea carbonului în fier.

Aliaje de fier ușor laminabile. Fierul formează cu unele metale tranzitionale (Co, Cr, V, Mn, Ni, Mo), uneori și în prezență de aluminiu, aliaje care suportă deformări plastice prin forjare și laminare, chiar la rece, și în dimensiuni mici cu inducții mari. Printre acestea se remarcă aliajele de tip :

Vicalloy (Fe—Co—V), bogate în cobalt și cu conținut de vanadiu care se folosesc sub formă de tablă de grosimi sub 1 mm sau de sîrme cu diametrul pînă la 3 mm ;

Remendur (Co—V—Mn—Fe), din familia *vicalloy*, care are cea mai mare inducție remanentă (20 000 Gs ~ 2 T) dintre toate aliajele magnetice dure cunoscute și este foarte stabil la temperatură. Se utilizează acolo unde se cer dimensiuni mici și inducții mari, cum sînt : ace de busolă, miezuri pentru memorii, motoare cu histerezis etc.

Aliaj Fe—Co—Cr, mai puțin costisitor ca *remendur*ul, uneori cu circa 1% Si ;

Aliaj Fe—Ni—Al—Ti, cu inducție remanentă mare (15 000 Gs ~ 1,5T) ușor forjabil și laminabil ;

Aliaj Fe—Cu cu mici cantități de mangan și siliciu, forjabil și laminabil la rece și la cald ;

Aliaj cunife (Cu—Ni—Fe), cel mai ductil material magnetic dur, rezistent la solicitări mecanice și vibrații pronunțate, utilizat în electronică la înregistrări ;

Aliaj Fe—Cu—Mn, laminabil la dimensiuni foarte reduse. Avînd coeficient de dilatare foarte apropiat de al sticlei, se poate suda cu sticla, proprietate care îi conferă utilizări în electronică (relee capsulate etc.) ;

Aliaj cunico (Cu—Ni—Co), caracterizat prin cîmp coercitiv mare și inducție remanentă mică ;

Remalloy (Co—Mo—Fe), aliaj cu inducție remanentă mai mare decît a aliajelor cunico, ușor de laminat la dimensiuni mici ;

Aliaj Cr—Ni—Fe, laminabil la rece și la cald, cu capacitate mare de înmagazinare, utilizabil sub formă de sîrmă la înregistrări.

Aliaje de fier cu magnetostriețiune mică. Aliajele de fier bogate în cobalt și cu mici cantități de Au, Ti, Be sau Nb sînt ușor forjabile și laminabile la cald. Ele se pot obține în dimensiuni foarte reduse, de ordinul fracțiunilor de milimetru, și se utilizează în dispozitive electronice ca elemente de memorie, control și comandă.

Aliajele alni (Al—Ni—Fe), conțin pe lingă fier, nichel și aluminiu, deseori mici cantități de cupru, uneori și titan. Elementele C, P, S, Si și Mn sînt dăunătoare. Din aliajele alni se fabrică peste 25% din magneții permanenți și peste 47% din totalul magneților. Ele sînt de preferat în cazurile cînd nu se cer energii magnetice prea mari.

În prezent este tendința de înlocuire a lor cu aliaje alnico. Dintre ele, aliajul *alni* 25 este cel mai bun pentru confecționarea magneților mijlocii, avînd energie magnetică optimă. Pentru magneți de dimensiuni mici, utilizați pentru sonerii, cască, aparate de măsurat, de bord, etc. se recomandă magneți *alni* 22 și 23, cu inducție mare și cîmp coercitiv mic. Aliajul *alni* 28, cu cîmp coercitiv mare și energie magnetică mare, se recomandă la fabricarea magneților de dimensiuni și secțiuni mari.

Aliajele alnico (Al—Ni—Co—Fe). Spre deosebire de aliajele *alni*, ele conțin pe lângă fier, nichel, aluminiu și cobalt, uneori cu mici adaosuri de niobiu, carbon, sulf, siliciu etc., care le imprimă caracteristici speciale. Cea mai mare parte din producția de magneți permanenți se realizează, în special, din aliaje alnico. Datorită cobaltului care mărește inducția de saturație și modifică viteza critică de răcire, din aceste aliaje se fabrică magneți permanenți cu caracteristici bune, de diferite secțiuni. Dintre ele se remarcă aliajul *alnico* 12, cunoscut sub diferite denumiri (*Koerzit* 160, *Oerstil* 160 etc.), precum și aliajul *alnico*-15, cu caracteristici magnetice superioare, din care se obțin magneți de diferite dimensiuni.

Aliaje pe bază de mangan. Deși manganul nu este feromagnetic, prin aliere cu alte elemente (Al, Bi, Ti) poate deveni feromagnetic.

Dintre ele cel mai avantajos este aliajul Mn—Al, deoarece nu conține materii prime deficitare, are stabilitate termică superioară feritelor, este anticorosiv și are cîmp coercitiv mare, asemănător cu al feritelor.

Feritele hexagonale (magneți oxidici). Feritele zise „hexagonale”, de tipul $MFe_{12}O_{19} \sim MO \cdot 6Fe_2O_3$, unde $M = Sr, Ba, Pb$, pot fi utilizate pentru producerea magneților permanenți. Acești magneți au cîmp coercitiv mare și o stabilitate bună împotriva cîmpurilor străine. Deoarece au rezistivitate electrică foarte ridicată, se pot utiliza la frecvențe înalte, cu pierderi mici prin curenți turbionari. În comparație cu magneții metalici, au inducție remanentă scăzută, temperatură Curie mică și energie magnetică mai redusă decît magneții *alnico*. Magneții oxidici se comercializează sub diferite denumiri: elferit, ferroxdure, baferit, magnodur, spinalor, siferit și altele și se utilizează pe scară largă, în afară de cazurile în care este necesară stabilitate la variații de temperatură.

Magneți permanenți cu conținut de pămînturi rare. Elementele din grupa IIIB (ytriu și lantan) și lantanoidele (ceriu, praseodim, samariu) pot forma cu elementele din blocul *d* (cobalt, fier) compuși intermetalici feromagnetici, prin turnare sau prin metalurgia pulberilor (presare la rece sau presare și sinterizare).

Dintre magneții turnați se menționează:

- $SmCo_5, CeCo_5$;
- $Co_{3,8}, Ce_{0,9}Fe_{0,5}Ce$; $Co_{3,5}Cu_{0,75}Fe_{0,5}Ce$;
- $Co_{3,8}Fe_{0,5}Cu_{1,1}Ce_{0,25}Sm_{0,75}$; $Co_{3,2}Fe_{0,5}Cu_{1,2}Ce_{0,25}Sm_{0,75}$.

Astfel de magneți au cîmpuri coercitive mari și inducție remanentă mică.

În tabelul 24.1 se prezintă cîteva exemple de materiale magnetice dure și unele proprietăți ale lor.

Materiale magnetice dure.

Denumirea aliajului	Compoziția în %	Inducția magnetică remanentă, B_R , în Gs, (T)	Cîmpul coercitiv, H_c , în Oe, (A/m)	Energia magnetică maximă, $(BH)_{max}$, în MGOe, (mWs/cm ³)
Oțel-carbon	0,9-1,0C; 0,5Mn; rest Fe	9.000; (0,9)	50; (40)	0,20; (1,59)
Oțel-crom	3,5Cr; 0,9C; 0,3Mn; rest Fe	9.800; (0,98)	70; (56)	0,29; (2,30)
Oțel-wolfram	6W; 0,5Cr; 0,7C; rest Fe	10.300; (1,03)	70; (56)	0,30; (2,40)
Oțel-cobalt	3Co; 0,1W; 5,9Cr; 1,0C 0,1,5Mn; rest Fe	7.200; (0,72)	130; (104)	0,35; (2,8)
	9Co; 0,1W; 5,9Cr; 1,0C 0,1,5Mo; rest Fe	7.800; (0,78)	160; (127)	0,50; (4,0)
	35Co; 5-6W; 3-6Cr; 0,9C; rest Fe	9.000; (0,9)	250; (200)	0,93; (7,40)
Vicalloy I	9,5V; 52Co; rest Fe	13.000-16.000; (1,3-1,6)	230-50; (180-50)	0,54; 15; (4,0-11,9)
Vicalloy II	13V; 52Co; rest Fe	9.500-11.000; (0,95-1,10)	330-280; (260-220)	1,7-2,2; (13,5-17,5)
Aliaj Fe-Co-Cr	30Co; 15Cr; rest Fe	16.500; (1,65)	30-50; (24-40)	—
Aliaj Fe-Co-Cr-Si	31Cr; 23Co; 1Si; rest Fe	11.500; (1,15)	660; (530)	4,1; (33)
Aliaj Fe-Ni-Al-Ti	8-25Ni; 1-5Al; 1-2Ti; rest Fe	15.000; (1,5)	10-70; (8-55)	—
Aliaj Fe-Cu	30-72; rest Cu	—	210; (168)	1,8; (14,4)
Cunife 1	60Cu; 20Ni; 20Fe	5.700; (0,57)	590; (480)	1,85; (15,0)
Cunife 1	50Cu; 21Ni; 29Co	3.400; (0,34)	710; (570)	0,85; (6,9)
Remalloy	12Co; 17-20Mn; rest Fe	10.000; (1,0)	230; (184)	1,1; (8,8)
Remendur	52Co; 3,5V; 0,5Mn; rest Fe	20.000; (2)	40; (32)	0,5; (4)
Alni 22	21,5Ni; 11Al; 4,5Cu; rest Fe	5.600; (0,56)	580; (46)	1,25; (10)
Alnico 12	17Ni; 10Al; 12,5Co; 6Cu; 0-0,5Ti; rest Fe	6.400; (0,64)	480; (36)	1,37; (10,80)
Alnico 15	17Ni; 9Al; 15Co; 6Cu; rest Fe	7.000; (0,70)	550; (44)	1,60; (12,74)
Aliaj Mn-Al	71,06Mn; rest Al	5.250; (0,52)	2960; (2,360)	3; (32)

24.2. Materiale magnetice moi

Materialele magnetice moi se caracterizează prin aceea că se demagnetizează după încetarea cîmpului magnetizant. Ele au cîmp coercitiv mic, permeabilitate magnetică mare și ciclu histerezis îngust. Se folosesc în curent continuu și alternativ, la frecvența rețelei sau mai mari.

Deoarece solicitările mecanice, cum sînt: operațiile de tăiere, ștanțare, găurire, presare sau îndoire, înrăutățesc caracteristicile magnetice, pentru restabilirea lor, materialele magnetice moi se supun unor tratamente termice în vid, hidrogen sau alt gaz protector, la temperaturi determinate. Printre aceste materiale se numără: fierul moale, fonta, oțelul, aliajele de fier-siliciu, de fier-siliciu-aluminiu, de fier-nichel, feritele și altele.

Fierul moale, cu proprietăți magnetice pronunțate, se clasifică în mai multe sorturi: fier foarte pur (99,99), fier tehnic pur (99,5—99,90%),

fier electrolitic și fier carbonil. După prelucrările mecanice, aceste materiale se supun la tratamente termice la 800°C , în vid sau atmosferă protectoare, timp de una sau mai multe ore, pentru restabilirea caracteristicilor magnetice.

Fontele prezintă proprietăți magnetice care variază mult de la un sort la altul. Astfel, pe cînd cementita are un cîmp coercitiv mare ($\sim 80 \text{ A/cm}$), la fonta feritică el este de circa zece ori mai mic ($\sim 8 \text{ A/cm}$). Impuritățile influențează negativ proprietățile. Pe cînd carbonul sub formă de grafit este mai puțin dăunător, carbonul din soluția solidă de cementită are influență mai mare. Fosforul mărește cîmpul coercitiv și micșorează permeabilitatea, iar siliciul mărește permeabilitatea și scade magnetizarea de saturație. Fontele se folosesc la confecționarea carcascelor electrice, la juguri, la piese polare etc.

Oțelurile, în general, au permeabilitate mică, inducție de saturație mare ($14\,000\text{--}19\,000 \text{ Gs} \sim 1,1\text{--}1,9 \text{ T}$) și cîmpuri coercitive peste 20 A/cm . Ele se supun la tratamente termice în jur de 900°C , cu răcire lentă în cuptor. După nevoi, se aleg oțeluri aliate cu nichel sau crom și molibden, cu caracteristici mecanice bune, oțeluri anticorozive cu crom și titan, sau oțeluri cu cobalt și wolfram pentru mașini care funcționează la temperaturi ridicate.

Aliajele Fe—Si sînt cele mai utilizate materiale magnetice sub formă de tablă, bare sau diferite alte profile.

Deși siliciul mărește fragilitatea materialelor și micșorează inducția de saturație cu $0,048 \text{ T}$ la 1% Si, el mărește rezistivitatea fierului și micșorează pierderile de curent alternativ prin curenți turbionari. Pentru reducerea acestor pierderi se folosește tablă silicioasă laminată la cald și izolată cu hîrtie subțire de $0,03 \text{ mm}$ sau cu pelicule de lacuri sintetice groase de $0,02 \text{ mm}$. Uneori siliciul poate fi înlocuit parțial cu aluminiu.

Aliajele alsifer (Al—Si—Fe) au proprietăți comparabile cu *permalloyurile* și nu conțin materiale deficitare. Se obțin prin metode specifice metalurgiei pulberilor.

Aliajele permalloy (Ni—Fe) ocupă un loc de frunte între materialele magnetice moi. Cu cît sînt mai bogate în nichel, crește permeabilitatea magnetică. Proprietățile lor se îmbunătățesc prin adaos de Mo și Cu pînă la 5% .

Aliajele supermalloy (Ni—Fe—Mo—Mn—Si), bogat aliate cu nichel ($\sim 79\%$), au cea mai mare permeabilitate magnetică ($\mu_{\text{max}} = 800\,000\text{--}100\,0000$) dintre toate materialele practic folosite, sînt ductile și pot fi laminate pînă la $0,025 \text{ mm}$.

Feritele, de tip $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{MFe}_2\text{O}_4$, unde $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$ etc. sînt materiale magnetice moi, cu rezistivitate electrică foarte mare ($10^2\text{--}10^8 \Omega\text{cm}$), spre deosebire de materialele metalice ($10^{-5}\text{--}10^{-4} \Omega\text{cm}$),

Materiale magnetice moi și nemagnetice.

Denumirea aliajului	Compoziția în %	Permeabilitatea magnetică		Inducția magnetică, remanentă, B_r , în Gs, (T)	Cîmpul coercitiv, H_c , în Oe, (A/m)
		inițială, μ_i	maximă, μ_{max}		
Fierul moale					
Fontele					
Oțelurile					
Aliajele Fe-Si	6,95 Si; rest Fe	1000-1300	9900-10,800	(0,775-0,600)	(0,240-0,172)
Aliajele Alsi-fer	7,5 Si; 5,5 Al; rest Fe				
Aliajele Permalloy	65-80 Ni; rest Fe				
Aliajele Su-permalloy	79 Ni; 5 Ma; rest Fe	55000-120000	800000-1000000		0,003-0,009 (0,0024-0,007)
Aliaj Nimonic 80	75 Ni; 20 Cr	1,001			
Aliaj Monel K	66 Ni; 29 Cu; 75 Al; 0,75 Mn				
Aliaj Monel H	63 Ni; 21 Cu; 0,75 Mn 3 Li				
Aliaj Monel S	63 Ni; 30 Cu; 0,75 Mn; 4,0 Si				

din care cauză pierderile prin curenți turbionari sînt foarte reduse. De asemenea, ele au inducție de saturație, inducție remanentă și permeabilitate magnetică mică. Sînt rezistente în aer umed, apă, apă de mare, acizi diluați și se lipesc cu rășini sintetice. Ca dezavantaje sînt fragile și dure, din care cauză se prelucurează greu mecanic.

Feritele se obțin prin prepararea și sinterizarea amestecurilor stoechiometrice de pulberi din oxizi metalici. Caracteristicile lor depind, în mod esențial, de condițiile de elaborare, mai ales de: puritate și raportul componentelor, de condițiile de presinterizare, de metoda și durata măcinării, de dimensiunea particulelor, de temperatură și atmosfera în care se face sinterizarea, de viteza de răcire, de porozitate și duritate.

Feritele au o largă utilizare în automatică, electronică și telecomunicații, fiind utilizate la fabricarea miezurilor de transformatoare, de bobine de șoc, de amplificatoare magnetice, instalații și echipamente moderne de radio și televiziune, mașini electronice de calcul, instalații de înregistrare etc.

Aliajele magnetostrictive variază dimensional sub acțiunea unui cîmp magnetic. Aliajele bogate în cobalt prezintă magnetostricțiune pozitivă (se alungesc), iar cele bogate în nichel sau aluminiu, o magnetostricțiune negativă (se contractă). Astfel de aliaje se folosesc la generatoarele sonore și ultrasonore.

Filmele termomagnetice sînt pelic ulesubțiri de metale pure, de aliaje (*Permalloy*) sau de ferite cu capacitate mare de înmagazinare, utilizate în dispozitivele electronice de memorie, calculatoare digitale etc.

Se obțin prin depunere electrolitică, prin evaporare în vid, condensare pe suport sau prin pulverizare ionică sau catodică.

Materialele nemagnetice se caracterizează printr-o permeabilitate magnetică foarte mică $\sim 1,01$, la un cîmp de 80 A/cm (100 Oe), la temperatura ambiantă.

Printre ele se află: aluminiul, cuprul și aliajele lor, oțelurile cu structură austenitică, uneori cu conținut de crom și nichel, fontele și aliajele speciale bogat aliate cu crom și nichel, de tip *nimonic*, cu caracteristici mecanice bune, inoxidabile și anticorozive. De asemenea, se remarcă și aliajele *monel*, cu conductibilitate electrică mare.

În tabelul 24.2 se dau cîteva exemple de materiale magnetice moi și nemagnetice, cu principalele lor proprietăți.

25. | **Prođuși de sinteză fină anorganică**

25.1. Ferite

Feritele sînt compuși oxidici pe bază de oxid de fier (III) combinat cu unul sau mai mulți oxizi de metale în stare de oxidare (II). Ele se caracterizează prin moment magnetic mare ($\sim 5 \mu\text{B}$) și proprietăți ferimagnetice.

Structural, cele mai importante ferite prezintă rețele de tip: spinel normal, spinel invers, ferite așa-zise hexagonale și ferite cu structură granitică.

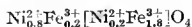
Feritele cu structură de spinel normal sînt cunoscute dubli de tip $M^{II}Fe^{III}_2O_4 \sim M^{II}O \cdot Fe^{III}_2O_3$, unde $M^{II} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$. Structura lor constă dintr-o rețea cubică centrată alcătuită din ioni de oxigen, în cadrul căreia jumătate din golurile octaedrice sînt ocupate cu ioni de fier (III), iar o cîrtine din golurile tetraedrice sînt ocupate cu ioni de metal (II).

Feritele cu structuri de spinel invers, de tip $Fe^{III}(M^{II}Fe^{III})O_4$, unde $M^{II} = \text{Mg, Fe, Ni, Cu}$, structural, se deosebesc de cele anterioare prin faptul că în cadrul unei celule elementare, 8 ioni de fier (III) ocupă golurile tetraedrice, iar alți 8 ioni de fier (III) și 8 ioni de metal (II) se află distribuiți întîmplător în 16 goluri octaedrice. Un bun exemplu de ferită de acest gen îl constituie magnetita $Fe_3O_4 \sim FeO \cdot Fe_2O_3$.

Feritele spinelice, indiferent de tip, prin încălzire la temperaturi înalte ($\sim 1000^\circ\text{C}$) tind spre o aranjare static dezordonată, care se poate păstra prin răcire bruscă (călire), spre deosebire de probele răcite încet. În amestec, feritele spinelice simple se aliază formînd soluții solide în orice proporție, de formulă generală:



În cazul cînd $x = 0,8$, iar $M^{2+} = Ni^{2+}$, se obține



Feritele spinelice sînt materiale magnetice moi, care, în comparație cu materialele metalice magnetice, au inducție de saturație, inducție rema-

nență și permeabilitate magnetică mai mică. Rezistivitatea lor are valori foarte mari ($10^2-10^8 \Omega\text{cm}$) față de a materialelor metalice, de numai $10^{-5}-10^{-4} \Omega\text{cm}$. Din această cauză, pierderile prin curenți turbionari la feritele spinelice sînt minime, acestea putînd fi utilizate cu succes la frecvențe înalte. Totodată, ele se remarcă prin rezistență la umezeala aerului, în apă și apa de mare, în acizi diluați, putînd fi lipite cu rășini sintetice. Principalul dezavantaj al lor îl constituie fragilitatea și duritatea mare, care necesită prelucrări mecanice cu pietre abrazive speciale. În tabelul 25.1 se dau caracteristicile magnetice ale unor ferite moi spinelice.

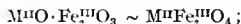
Tabelul 25.1

Caracteristicile magnetice ale unor ferite moi, spinelice, de tip $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;
 $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$.

Denumirea	Producător	Permeabilitate inițială, μ_i	Frecvență optimă, MHz	Temperatură Curie, $^{\circ}\text{C}$	Cîmp coercitiv, H_c , Am/cm	Inducție maximă, T
Ferită A ₁	România	600	0,2-1,6	> 220	0,5	0,4
Ferită A ₅	România	2200	0,001-0,1	> 150	0,2	0,43
Ferită A ₅₁	România	2200	0,001-0,1	> 160	0,2	0,4
Ferită D ₁	România	9	30-200	> 300		
Ferită D ₅	România	50	10-80	> 450		
Siferrit U60	Siemens	8	110-1000	< 250	10	0,011
Siferrit K 12	Siemens	24	3-40	> 400	12	0,0145
Siferrit M 11	Siemens	250	0,4-2	> 170	1,5	0,034
Manifer 110	Heraeus	100	3	> 300	1,2-1,4	

Feritele de tip spinelic au o largă utilizare în electronică, electronică și telecomunicații, la fabricarea miezurilor de transformatoare, de bobine de soc, de amplificatoare magnetice, instalații și echipamente moderne de radio și televiziune, mașini electronice de calcul, instalații de înregistrare etc.

Feritele așa-zise hexagonale se disting prin două tipuri de bază:



$\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \sim \text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{12}^{\text{III}}\text{O}_{19}$, denumite ferite de tip M, unde



Cele mai importante sînt feritele de tip $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, cu rețele de tipul manganoplumbitei, în care ionii de oxigen alcătuiesc o rețea parțial hexagonală compactă, parțial cubică cu fețe centrate, în care ionii de M^{2+} pot participa alături de cci de oxigen, la formarea rețelei compacte a oxigenului. În cadrul acestora, ionii de Fe^{2+} ocupă golurile octaedrice, tetradrice și cele de bipiramidă trigonală. Recent s-au sintetizat și alte tipuri de ferite:

— ferite de tip W: $\text{BaO} \cdot 2\text{MO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, unde $\text{M} =$
 $= \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$;

— ferite de tip Y: $2\text{BaO} \cdot 2\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, unde $\text{M} =$
 $= \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$;

— ferite de tip Z: $3\text{BaO} \cdot 2\text{MO} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{Ba}_3\text{M}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{41}$, unde $\text{M} = \text{Mg, Co, Ni, Cu}$;

— ferite de tip S: $2\text{MO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{M}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$

Aceste tipuri de ferite se pot alia și forma soluții solide speciale.

Feritele cu structură hexagonală sînt materiale magnetice dure, utilizate la fabricarea magneților permanenți. Ele au cîmp coercitiv mare, permeabilitate reversibilă mică, stabilitate centia cîmpurilor străine și rezistivitate electrică ridicată. Principiile ale dezavantaje constau în inducția remanentă scăzută în comparație cu a magneților permanenți, temperatură Curie mică și variație a fluxului magnetic în funcție de variațiile de temperatură, de circa zece ori mai redusă decît a magneților de tip *alnico*.

Feritele de acest gen se produc în mai multe variante: izotrope, anizotrope, cu inducție sau cîmp coercitiv mare, cu curbă de demagnetizare dreaptă sau curbată etc. Din carza tehnologiilor de fabricație, dimensiunile lor maxime sînt de 100 mm diametru și 40 mm lungime. Feritele de bari și de stronțiu se comercializează sub diferite denumiri cum sînt: *Elferit*, *Basferit*, *Caslox*, *Magnadur*, *Manifer Siferit*, *Spinal*, *Ferroxdure*, *Koerox*, *Oerstit* etc. În tabelul 25.2 se dau caracteristicile magnetice ale unor ferite dure, hexagonale. Deși energia magnetică este mai redusă decît a magneților de tip *alnico*, deoarece în compoziția lor nu intră materiale scumpe și deficitare, precum și datorită cîmpului coercitiv mare și a stabilității magnetice bune, magneții permanenți confecționați din ferite hexagonale se folosesc pe scară largă la frecvențe înalte cu pierderi mici la curenții turbionari și contra cîmpurilor străine, cu excepția cazurilor cînd se cere stabilitate la variații de temperatură.

Feritele cu structură granitică sînt de tipul $3\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, unde $\text{M} = \text{Y, Gd}$. Spre deosebire de feritele de tip spinel, acestea nu formează o rețea compactă de ioni de oxigen. În cadrul celei elementare care cuprinde 8 molecule de $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, adică 24 ioni de M^{3+} , 40 ioni de Fe^{3+} și 96 ioni de oxigen, realizează o serie de goluri octaedrice și tetraedrice în care sînt incluși ionii de Fe^{3+} și anume: 16 în golurile octaedrice, iar restul în golurile tetraedrice. Ionii de M^{3+} ocupă poziții aparte, fiind octacoordinați de ionii de oxigen. În figura 25.1 se prezintă structura cristalină cubică a acestor ferite, de tip dodecaedru romboidal

Tabelul 25.2

Caracteristicile magnetice ale unor ferite dure, hexagonale, de tip $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{M} = \text{Sr, Ba}$

Denumirea	Producător	Inducție remanentă B_r, Gs	Cîmpul coercitiv H_c, Oe	Inducție la punctul optim B_o, Gs	Cîmpul în punctul optim H_o, Oe	Energia magnetică $(BH)_{\text{max}}, \text{MGsOe}$
Elferit I ₁	România	≈ 2000	≈ 1650	≈ 1000	≈ 800	≈ 0,8
Elferit K ₁		≈ 3500	≈ 2800	≈ 1800	≈ 1600	≈ 2,8
Elferit K ₂		≈ 3850	≈ 1600	≈ 2600	≈ 1200	≈ 3,2
Elferit L ₁		≈ 1400	≈ 1200	≈ 700	≈ 630	≈ 0,44
Ferroxdure 100	Philips	2100-2200	1600-1650	1200	800	0,9-0,95
Ferroxdure 260	Philips	3250-3350	2800-2900	1650	1600	2,4-2,6
Ferroxdure 280	Philips	3400-3500	2800-3000	1750	1600	2,6-2,8
Ferroxdure 330	Philips	3600-3700	2800-3000	1900	1700	3,0-3,2
Ferroxdure 360	Philips	3800-3900	2000-2200	1950	1800	3,4-3,5

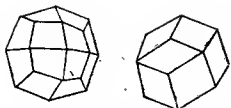


Fig. 25.1. Cristale de ferite hexagonale în formă de dodecaedru romboidal.

Metode de obținere. Principal, sinteza feritelor se realizează pe baza metodelor generale utilizate pentru obținerea oxizilor dubli, printre care se evidențiază:

Calcinarea coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați, oxalați etc. obținute din soluții ce conțin ioni respectivi. Metoda are avantajul că permite obținerea unui amestec mai intim de ferite cu dispersare mare și omogenă.

Calcinarea unor combinații mixte, cum sînt oxalato-titanații, oxalato-zirconații, tartrații, titanații etc. Pe această cale se obțin ferite cu compoziție stoechiometrică bine definită, foarte omogene și cu granulație fină.

Oxidarea anodică a aliajelor în mediu apos. Pe această cale s-au preparat feritele: NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 și MnFe_2O_4 , prin oxidarea aliajelor Fe—Ni, Fe—Co, Fe—Mn, folosite ca anod în electrolit de clorură de sodiu $\text{n}/10$ și catod de platină.

Sinterizarea amestecurilor mecanice stoechiometrice sau în diferite rapoarte de oxid de fier (III) cu alți oxizi metalici, după ce în prealabil au fost presate. De obicei se preferă două sinterizări: una la temperatura indicată (presinterizare), a doua la temperaturi mai înalte ($1100-1300^\circ\text{C}$). După prima sinterizare, materialul se sparge și se macină în mori cu bile, în prezența unui lichid, sau se macină uscat în mori vibrante. Pulberea obținută se presează în matrițe de oțel și se supune celei de a doua sinterizări. După sinterizare, piesele obținute se rectifică cu pietre abrazive.

În cazul feritelor hexagonale care se utilizează ca magneți, aceștia se supun și unui proces de magnetizare. Uneori, această operație se face chiar în timpul presării. În cazul în care feritele se utilizează ca magneți flexibili, acestea se includ într-un liant, iar prin extrudare se obțin benzi care ulterior se taie în dimensiuni potrivite locului de montare.

Caracteristicile feritelor sinterizate depind în mod esențial de condițiile de elaborare, mai ales de: puritatea și raportul în care sînt conținute componentele, de condițiile de presinterizare, de metoda și durata măcinării, de dimensiunea particulelor, de temperatura la care se face sinterizarea, de viteza de răcire, de porozitate și de duritate.

În țara noastră feritele se produc la scară industrială în cadrul uzinei de specialitate de la Urziceni.

25.2. Pigmenți anorganici

O serie de combinații ale metalelor, uneori chiar pulberi fine de metal, foarte variat colorate, greu solubile în apă și solvenți, îndeplinesc funcția de pigmenți, putînd fi utilizate, atunci cînd sînt fin dispersate, la pregă-

tirea unor vopsele, emailuri, cerneluri etc., în scop decorativ, de protecție a suprafețelor sau în scopuri speciale.

Clasificare. În linii mari, principalii pigmenți anorganici pot fi clasificați după compoziția chimică în:

— *oxizi*: albul de titan (TiO_2), albul de zinc (ZnO), oxidul galben de fier ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — *ocrul*), oxidul roșu de fier ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — *hematita*), oxidul negru de fier (Fe_3O_4), cafeniul de mangan (Mn_2O_3 și $\text{MnO}(\text{OH})$), oxidul galben de titan și nichel ($\text{TiO}_2\text{—NiO}$), oxidul verde de crom (Cr_2O_3), oxihidratul de crom verde ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — *verdele lui Guignet*);

— *oxizi dubli*: *miniul de plumb* ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$), albastrul de cobalt ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) sau albastrul lui *Thénard*, ortostanatul de cobalt azuriu ($2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$), ortotitanatul de cobalt verde ($2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$), cromatul de cobalt verde ($\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), verdele de titan de compoziție $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot m\text{TiO}_2$ și $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot m\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

— *amestecuri de sulfuri, seleniuri sau sulfați*: pigmenți galbeni de cadmiu — (80—90,1%) CdS cu (20—1,9%) ZnS , pigmenți roșii de cadmiu pe bază de sulfoseleniură — (35—85%) CdS cu (65—15%) CdSe , pigmenți roșii mercurului — (73,5 — 89%) CdS și (26,5 — 11%) HgS , *litoponul alb* ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$), *sulfoponul alb* ($\text{ZnS} + \text{CaSO}_4$);

— *carbonați și sulfați bazici de plumb*: albul de plumb sau *cerusa* — $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, sulfatul bazic de plumb alb — $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$;

— *aluminosilicați și silicați*: *ultramarinul verde* ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$), *ultramarinul albastru* ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$), silicatul de cobalt albastru (CoSiO_3);

— *fosfați și arseniați*: fosfat de crom verde-violet ($\text{CrPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), fosfat de zinc alb-incolor ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), fosfat de mangan roz ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), fosfat de plumb alb-sidefat ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$), fosfat de bariu alb-verzui ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$), fosfat de fier și amoniu verzui-sidefat ($\text{FeNH}_4(\text{PO}_4)$), *verdele de Schweinfurth* ($3\text{CuAs}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), *verdele lui Scheele* (AsO_3CuH), cobalt violet-inchis ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) sau ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$), cobalt violet-deschis ($\text{CoNH}_4\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

— *cromați simpli, bazici sau micși cum sînt*: galbenul de crom ($\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$), portocaliul de crom ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$), roșul de moliuden ($7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$ și $7\text{PbCrO}_4 \cdot 2,5\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$), cromatul de zinc tribazic, galben-pal ($\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$), cromatul dublu de zinc și potasiu galben-lămiie ($3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tetraoxicromatul de zinc galben ($\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$), cromatul de bariu galben (BaCrO_4), cromatul dublu de bariu și potasiu, galben ($\text{BaK}_2(\text{CrO}_4)_2$), cromatul de stronțiu galben (SrCrO_4), cromatul de calciu galben (CaCrO_4);

— *molibdați albi de tipul*: $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$ unde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$;

— *hexacianuri complexe de fier*: albastrul de fier ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) denumit și albastrul *Milori*, albastrul de *Prusia*, albastrul de *Paris*, albastrul de *Berlin* etc., verdele de crom format din amestec de galben de crom cu albastru de Berlin, verdele de zinc format din amestec de ZnCrO_4 cu albastru de Berlin.

Cu mult succes se utilizează chiar particule fine de metal (pigmenți metalici) cum sînt: bronzurile aurii, bronzurile argintii denumite *basing*, care formează o ogliudă metalică, și cele *non basing* care nu au aceste proprietăți, precum și pigmenți metalici de aluminiu, zinc, plumb, oțeluri inoxidabile și de nichel.

Principalele caracteristici ale pigmentilor. Calitățile pigmentilor sînt determinate de o serie de caracteristici, printre care un loc important îl au: culoarea, puterea de colorare și acoperire, rezistență față de unii agenți fizici și chimici (lumină, temperatură, intemperii, solvenți, acizi, baze), categoria de solid (amorf sau cristalin), greutatea specifică, indicele de ulei și altele.

Din prima categorie, *culoarea*, cu atributele ei — tonalitatea, saturația, luminozitatea, intensitatea și strălucirea — caracterizează cel mai bine un pigment și-l deosebește de ceilalți.

Pentru pigmentii de culoare albă, se utilizează noțiunea de *grad de alb*, care se referă la cantitatea de lumină reflectată de o suprafață exprimată în procente, din cantitatea totală de lumină căzută pe suprafața respectivă.

În strînsă legătură cu culoarea, calitățile unui pigment se remarcă și prin *puterea de colorare*, adică acea capacitate a unui pigment colorat de a-și amesteca culoarea cu unul alb, într-o vopsea sau alt sistem dispers, precum și prin *puterea de acoperire*, o proprietate la fel de importantă care se referă la cantitatea, în grame, a unui pigment, necesară pentru acoperirea unei suprafețe de 1 m². Ele depind de gradul de dispersie al pigmentului, în sensul că valoarea lor crește odată cu gradul de finețe al particulelor, fapt care reclamă o măcinare avansată a lor. Totodată, puterea de acoperire mai depinde și de indicii de refracție ai pigmentului și liantului, de grosimea stratului de vopsea și de natura liantului.

— În afară de atributele decorative, un pigment trebuie să prezinte rezistență față de o serie de agenți fizici (lumină, temperatură, intemperii) și agenți chimici (solvenți, acizi, baze), pentru ca preparatele în care au fost incluși să reziste în timp la interacțiunea cu aceștia și totodată să-și poată îndeplini și rolul de protejare a unor suprafețe sau alte misiuni speciale.

— Printre alte caracteristici, un rol important îl are și forma cristalină sau amorfă sub care se află dispersat pigmentul, precum și greutatea specifică, ele influențind viteza de sedimentare, culoarea, puterea de colorare și acoperire.

Un indicator specific lor este indicele de ulci, care se referă la cantitatea minimă de ulei (în grame) necesară pentru umectarea a 100 g pigment, capabile să dea naștere la vopsele rezistente.

25.2.1. Pigmenți albi

Dintre pigmentii anorganici albi, *dioxidul de titan* este cel mai utilizat pe plan mondial. Aceasta se datorește gradului de alb și capacității de albire, de 6—9 ori mai mari decît ale oxidului de zinc și litoponului, precum și puterii sale neobișnuit de mare de acoperire (35—45 g/m²), fapt care îi permite utilizarea în amestec cu 40—50% materiale de umplură, fără micșorarea simfitoare a acesteia.

În cantități mari se utilizează peste 300 sortimente de TiO₂ în industria de lacuri și vopsele, cerneluri, materiale plastice, preparate cosmetice, mozaicuri, faianțe etc.

Oxidul de zinc, un alt pigment alb valoros, se utilizează mai ales sub formă de sortimente ce conțin cantități variabile de oxid de plumb, sulfat sau sulfat bazic de plumb, între 0,5—30%. Spre deosebire de albul de plumb, este netoxic, ireversibil față de hidrogenul sulfurat, iar sub acțiunea razelor ultraviolete prezintă o luminescență puternică. Prin stocare îndelungată în saci devine inutilizabil ca pigment, deoarece se carbonatizează. Se utilizează în cantități mari în industria vopselelor, emailurilor, a cauciucului și maselor plastice, hîrtiei și celulozei, în industria textilă, în cerneluri, chituri, pudre și produse cosmetice.

Litoponul, un amestec echimolecular de sulfură de zinc și sulfat de bariu, are o întrebuințare mai redusă din cauza puterii de acoperire scăzute și a sensibilității la lumină, cînd pe baza unui proces fotochimic cliberează zinc metalic și se înnește. Pentru remediere se spală cu acizi diluați. Se utilizează în grunduri și chituri, în industria cauciucului, pielii, linoleumului, pentru materiale plastice, tapete lavabile, zugrăveli etc.

Un înlocuitor al litoponului este *sulfoponul*, un amestec echimolecular de sulfat de calciu și sulfură de zinc.

Printre pigmenții albi, un loc important îl ocupă cei anticorosivi, care pot fi clasificați în:

— compuși bazici ai plumbului: *albul de plumb* (ceruza), un carbonat bazic cu compoziție variabilă, cel mai utilizat fiind derivatul $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, a căror utilizare este în curs de diminuare din cauza toxicității mari;

— fosfați, utilizați mai ales în grunduri sicative, cum sînt:

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — alb-incolor, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — alb-roz, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ alb-verzui și $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ — alb-sidefat;

— molidbății și paramolidbății de calciu, stronțiu sau zinc au efecte anticorozive remarcabile. În particular, molidbatul de zinc are efect anticorosiv comparabil cu al miniului de plumb, nu este toxic și prezintă o culoare albă, putînd fi utilizat la acoperirea jucăriilor, în industria alimentară și a mașinilor.

25.2.2. Pigmenți galbeni

Cel mai apreciat și utilizat pigment galben anorganic este *galbenul de crom*, un amestec izomorf de cromat de plumb cu cantități variabile de sulfat de plumb ($\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$), care se poate obține într-o gamă largă de nuanțe, de la galben de lămie la galben închis. Se remarcă prin putere de acoperire mare și rezistență mare la temperatură, apă, ulei și solvenți.

Prin înlocuirea sulfatului de plumb cu oxid de plumb rezultă *portocaliul de crom* ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$), cu putere mare de acoperire și mai rezistent la lumină și temperatură decît galbenul de crom.

Un interes deosebit prezintă o nouă grupă de pigmenți galbeni anorganici formată dintr-un amestec de dioxid de titan cu oxizi ai altor metale cum sînt: TiO_2 — NiO sau TiO_2 — NiO — Sb_2O_3 care au rezistență bună la lumină, temperatură (pînă la 1000°C), intemperii, acizi și solvenți și putere de acoperire (30 g/m^2), mai bună decît a galbenului de crom.

Proprietățile lor îi recomandă spre a fi utilizați în vopsele, cerneluri de tipar, mase plastice și altele.

Un alt pigment galben, cu putere foarte mare de acoperire (10—15 g/m²) și putere de colorare asemănătoare cu a galbenului de crom, este *oxidul galben de fier (ocul)*, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Deși este rezistent la lumină, agenți atmosferici și alcalii, se dizolvă în acizi, iar la temperaturi cuprinse între 150—300°C se transformă în oxid roșu de fier. Are o largă utilizare la prepararea vopselelor și emailurilor, la colorarea cimenturilor, mozaicurilor, maselor plastice și a zgrăvelilor.

Galbenul de cadmiu este, de asemenea, un pigment valoros, constituit dintr-un amestec de 80—98,1 % CdS și 1,9—20 % ZnS . El se fabrică în 4—5 nuanțe, de la galben lămiie, galben auriu la galben deschis. Se remarcă prin putere mare de acoperire, intensitate foarte bună și stabilitate înaltă față de agenții atmosferici și lumină.

Numeroși cromați metalici, mai ales cei bazici de culoare galbenă, deși nu se evidențiază prin putere de acoperire și alte proprietăți legate de culoare, sînt foarte apreciați datorită proprietăților anticorozive. Printre aceștia se numără:

— cromatul de zinc tribazic, $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, de culoare galben-palidă, cu putere de colorare și de acoperire mică și cromatul dublu de zinc și potasiu, $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de culoare intensă galben-lămiie, cu proprietăți anticorozive accentuate, utilizați la fabricarea grundurilor.

— tetraoxicromatul de zinc (galbenul de zinc), $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$, cu proprietăți anticorozive, utilizat la protejarea metalelor și aliajelor lor (alumiuniul, duralumiuniul, electronul);

— cromații galbeni de bariu, calciu, și stronțin, cu putere de acoperire limitată, anticorozivă, folosiți în grunduri și cromatul dublu de bariu și potasiu, $\text{BaK}_2(\text{CrO}_4)_2$, cu efect anticotosiv mai ales asupra fierului, pe care-l pasivizează.

25.2.3. Pigmenți roșii

Cel mai valoros pigment roșu anorganic, datorită proprietăților sale, este *oxidul de fier (III)*, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cristalin, care poate apare în nuanțe ce pot varia de la roșu-portocaliu pînă la roșu-vișiniu, în funcție de forma, mărimea și gradul de dispersie al particulelor. Are putere de colorare și de acoperire mare, indice de absorbție de nlei mic și rezistență apreciabilă la lumină, temperatură și agenți chimici (acizi, alcalii, chimicale), fiind solubil numai în acid clorhidric concentrat. Totodată, el are și proprietăți anticorozive și abrazive bune. Se utilizează în cantități mari în grunduri, vopsele, materiale plastice, cauciuc, emailuri, cimenturi, mozaicuri și la șlefuirea sticlei.

O altă categorie de pigmenți roșii anorganici o formează pigmenții pe bază de cadmiu, care se împart în: *roșu de cadmiu* pe bază de sulfoseleniuri, formați dintr-un amestec de 35—85 % CdS și 15—65 % CdSe și pigmenții mercadmiu, formați din 73,5—89 % CdS și 11—26,5 % HgS , care, în funcție de compoziția procentuală a sulfurilor din amestec, prezintă nuanțe de la portocaliu, roșu-deschis, roșu-vișiniu la brun.

Pigmenții de cadmiu se remarcă prin calități deosebite cum sînt: putere mare de acoperire, stabilitate înaltă la acțiunea luminii, factorii atmosferici, temperatură ($600-700^{\circ}\text{C}$), rezistență la alcalii, reacționînd numai cu acizii.

Roșul de molibden, un amestec izomorf de cromat, molibdat și sulfat de plumb: $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$ și $7\text{PbCrO}_4 \cdot 2,5\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$, de culoare roșie-portocalie, este superior portocaliului de crom, pe care îl depășește ca putere de colorare și strălucire a culorii, se utilizează în stare pură în amestec cu pigmenți organici.

Miniul de plumb, Pb_3O_4 , pulbere roșie sau cristale galben-portocaliu, este un pigment care se remarcă prin efect anticorrosiv de lungă durată, fapt pentru care se întrebuițează, mai ales, în grunduri și vopsele.

Un pigment slab roz, cu proprietăți anticorrosive, este fosfatul de mangan, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

25.2.4. Pigmenți verzi

Oxidul verde de crom, Cr_2O_3 , este un excelent pigment, datorită rezistenței mare la lumină, temperatură, intemperii și agenți chimici. În funcție de dimensiunea particulelor se cunosc sorturi închise sau deschise la culoare. Are o largă utilizare în acoperiri rezistente la temperaturi (cuptoare, locomotive), în tipografie, mase plastice, mozaicuri, cimenturi colorate, tencuieli, zugrăveli, în industria sticlei, ceramicii, emailurilor și în paste abrazive.

Oxidhidratul de crom (verdele lui Guignet), $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, care se fabrică în mai multe nuanțe de verde, este un pigment mai mult transparent.

Recent, s-a preparat o grupă nouă de pigmenți verzi cu proprietăți superioare, constînd dintr-un amestec de Cr_2O_3 cu cantități variabile de TiO_2 cum sînt: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot m\text{TiO}_2$ și $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot m\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dintre aceștia, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ de culoare verde intens, luminos, se remarcă prin putere mare de acoperire ($30-35 \text{ g/m}^2$), rezistență extrem de mare la lumină, intemperii și temperatură (300°C), precum și față de acizi și baze.

Amestecînd galbenul de crom ($\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$) cu albastrul de fier ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) se obține un nou pigment — *verdele de crom*, a cărui culoare variază de la verde-deschis la verde-închis, în funcție de componenți. Acest pigment împrumută proprietățile componentilor, însă din cauza conținutului de plumb nu poate fi utilizat în industria alimentară și la vopsirea jucăriilor. Un alt inconvenient îl constituie faptul că poate arde fără aer (oxigenul este furnizat de cromat), în urma unei încălziri prin frecare sau sub acțiunea unei scînteii electrice.

Un alt pigment, cu proprietăți superioare verdelui de crom, este *verdele de zinc*, un amestec de cromat de zinc cu albastru de fier ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), care, în funcție de proporția componentilor, prezintă mai multe nuanțe de la verde-deschis la verde-închis. Culoarea mai clară și mai pură, puterea de colorare și acoperire și stabilitatea la lumină sînt mai bune decît a verdelui de crom. În schimb, nu rezistă la acțiunea acizilor și bazelor, iar la temperaturi este stabil numai pînă la 120°C .

În trecut s-au folosit și alți pigmenți verzi anorganici: *verdele de Schweinfurth*, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{CuAs}_2\text{O}_4$, și *verdele lui Sheele*, AsO_3CuH , care din cauza toxicității mari se folosesc numai în calitate de insecticide sau antiozătoare.

Ultramarinul verde este o combinație conținând Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 și S, cu formula $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$, rezistent la alcalii și solvenți, atacat de acizi și halogenuri, cu utilizări foarte largi în vopsele, emailuri, cimenturi și mozaicuri colorate, tencuieli, mase plastice, cauciuc, hirtie, cerneluri de tipar etc.

Ortotitanatul de cobalt, $2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2 \sim \text{Co}_2\text{TiO}_4$ — verde, ortostanatul de cobalt, $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2 \sim \text{Co}_2\text{SnO}_4$ — azuriu și cromatul de cobalt $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \sim \text{CoCr}_2\text{O}_4$ — verde, pot fi utilizați în calitate de pigmenți.

O serie de fosfați cum sînt $\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — verde-violet, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ — alb-verzui și $\text{FeNH}_4(\text{PO}_4)$ — verzui-sidefat se utilizează mai ales pentru proprietățile lor anticorozive.

25.2.5. Pigmenți albaștri și violeți

Cel mai utilizat pigment anorganic de culoare albastră este albastrul de fier, denumit și *albastru de Berlin*, *albastru de Prusia*, *albastru Milori* sau *albastru de Paris*. Deși în principal el este format din $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, compoziția sa nu este fixă și corespunde formulei: $\text{K}_x\text{Fe}_y^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ca depinzînd de condițiile de reacție și de procedeul de fabricație. De aceea, el prezintă culoare în nuanțe de la albastru-închis la albastru-deschis. Are putere de colorare intensă, dar puterea de acoperire este redusă. Rezistă la temperaturi cuprinse între $170-180^\circ\text{C}$, uscat și aprins cu o scînteie sau prin frecare arde, are rezistență scăzută la alcalii, rezistă la acizii minerali diluați, dar se dizolvă în cei concentrați. Se utilizează în cantități mari la fabricarea vopselelor pe bază de ulei, de rășini, de nitroceluloză, a cernelurilor poligrafice și la fabricarea unor pigmenți verzi.

Un pigment albastru, transparent și stabil la acțiunea luminii și a temperaturii, este *albastrul de cobalt*, CoAl_2O_4 , un spinel ce conține mici cantități de Al_2O_3 . Utilizarea lui este limitată din cauza prețului ridicat.

Din grupa aluminosilicaților se remarcă *ultramarinul albastru*, $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$, cu o structură incomplet definită, a cărui putere de colorare crește odată cu conținutul în sulf. Prin tratarea ultramarinului albastru cu clor, acid clorhidric sau clorură de amoniu la cald, rezultă *ultramarinul violet* ($\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{23}$). Aceștia sînt pigmenți hidrofilii care se dispersează greu în lanți organici, rezistenți la alcalii, var, ciment, solvenți și au utilizări multiple în vopsele, emailuri, cimenturi, mozaicuri, tencuieli, linoleumuri, cauciucuri, mase plastice, hirtie, cerneluri de tipar etc. Printre pigmenții violeti se numără: $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2$ și $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$, de culoare violet-închis, precum și $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — violet-deschis.

25.2.6. Pigmenți negri și cafenii

Pigmenții anorganici negri și cafenii pot fi naturali sau sintetici. Printre cei naturali, se disting: umbra naturală, cafeniul de mangan, cafeniul mineral, cafeniul de Kassel, oxidul negru de fier și grafitul, iar printre cei artificiali: negrul de fum, negrul de oase și cărbunele de lemn.

Pigmenții cafenii au la bază oxizi de fier cu conținut variabil de oxizi de mangan (umbra naturală, cafeniul de mangan) sau de lignit (cafeniul de Kassel) :

— *umbra naturală*, pigment constituit din 25—70% Fe_2O_3 și 5—15% oxizi de mangan, prezintă culori cu nuanțe de la roșu-cafeniu la roșu-verzui ;

— *cafeniul de mangan* conține 10—25% oxid de mangan și prezintă culori ce pot varia de la cafeniu-deschis la cafeniu închis spre negru ;

— *cafeniul de Kassel* are la bază un amestec de oxizi de fier cu cantități variabile de lignit. Tratat cu o soluție de 6—10% carbonat de sodiu, trece în *baif de nucă*, utilizat pentru colorarea brună a lemnului ;

— *cafeniul mineral* rezultă prin calcinarea unui amestec de limonită și siderită, avînd un conținut în oxizi de fier de 25—80%.

Pigmenții negri, cu excepția oxidului negru de fier, sînt produse cu conținut de cărbune.

Oxidul negru de fier, Fe_3O_4 , de culoare albastră-neagră, cu putere de colorare și acoperire bună, stabil la lumină și intemperii este utilizat la prepararea vopselelor negre, a cimenturilor și mozaicurilor negre etc.

Cel mai valoros pigment negru natural, cu conținut de 50—92% cărbune, este *grafitul*. Datorită structurii lamelare, el conferă calități speciale vopselelor de ulei pe lemn și metal, precum și celor poroase (argilă, ipsos), fiind un bun protector anticorosiv al metalelor. Totodată, fiind rezistent la temperatură, se utilizează în vopsele refractare, în amestec cu silicatul de sodiu sau asfaltul gilsonit.

Din grupa cărbunilor artificiali, cel mai utilizat este *negrul de fum*, provenit prin arderea incompletă a gazului metan, a unor produse petroliere sau a unor produse rezultate la distilarea cărbunilor. În cantități mari, el se folosește la fabricarea cauciucului, a vopselelor și cernelurilor.

În trecut s-au folosit și produse rezultate în retortă, prin distilarea unor substanțe organice (oase, semințe, cafea, coji de nucă, castane etc.). dintre care cel mai căutat era *negrul de oase*, precum și *cărbunele de lemn*, rezultat prin arderea incompletă a lemnului, toate avînd putere de colorare mai redusă decît negrul de fum, însă, cu un indice de absorbție al uleiului mai mic.

25.2.7. Pigmenți metalici

Pigmenții metalici sînt alcătuiți din pulberi metalice fine sau din aliajele lor și se numesc impropriu *bronzuri*.

Bronzurile aurii sînt formate din pulberi de cupru sau aliaje de cupru, cu 5—30% Zn. Ele se pot colora în galben lămiie, galben-mijlociu, auriu, oranj, roșu sau carmin și sînt rezistente la lumină. Acizii și bazele le atacă. Alteori ele se obțin prin băițuarea pulberii de aluminiu și tratarea cu un colorant organic.

Bronzurile argintii sînt formate din pulberi de aluminiu, care prin tratare cu acizi grași sau agenți de liofilizare formează oglinzi metalice (efect „leafing”). Aceste bronzuri au rezistență bună la lumină și efect anticorosiv.

În calitate de pigmenți metalici se folosesc cu succes și:

- pulberi de zinc care au efect anticorrosiv puternic, mai ales în lianți anorganici (silicați de Pb, Zn etc.);
- pulberi de plumb cu efect anticorrosiv mai bun decât al miniului de plumb;
- pulberi de oțeluri inoxidabile de culoare gri-argintie, rezistente la umiditate și agenți chimici (halogenuri, H_2S , HCl , H_2SO_4 , oxizi de azot etc.);
- pulberi de nichel, cu efect feromagnetic.

25.2.8. Pigmenți speciali

Unele substanțe anorganice, datorită proprietăților specifice, pot fi utilizate în calitate de pigmenți speciali. Printre acestea se numără:

— *pigmenți sidefați*, constituiți din săruri de plumb sau de bismut, care, în funcție de dimensiunile și forma cristalelor, reflectă lumina producând un efect de sidef strălucitor și colorat;

— *pigmenți fluorescenți și luminescenți* pe bază de sulfuri metalice care se excită la iradierea ultravioletă. Se utilizează în lacuri, materiale plastice și ceramice;

— *pigmenți termocromici*, care își schimbă culoarea reversibil sau ireversibil la încălzire sau răcire (fenomen de termocromie). În general, sînt săruri de cupru (ferocianură de cupru, iodură de cupru (I), arsen (sulfură de arsen), stibiu (sulfură de stibiu), mercur (oxid, sulfură, iodură) și altele. Se utilizează la uscătoare, cuptoare, electromotoare etc. pentru controlul temperaturii;

— *pigmenți antivegetativi*, substanțe otrăvitoare utilizate pentru împiedicarea depunerii de viețuitoare din apele marine pe fundul navelor. Se folosesc în special compuși pe bază de cupru (verdele de Schweinfurth, verdele lui Sheele) sau pe bază de mercur (oxidul mercurios).

25.2.9. Metode de preparare

Principalele metode de preparare pot fi clasificate în: metode pe cale uscată, metode pe cale umedă și metode mixte.

Metodele pe cale uscată sînt metode termice, de calcinare, la o temperatură și durată de lucru bine determinate. Ele urmăresc producerea unor reacții cum sînt cele de: deshidratare, oxidare, reducere, transformarea rețelelor cristaline, modificarea dimensiunilor cristaline sau formarea de compuși, mai ales prin sinterizare, cum sînt oxizii dubli.

Reacțiile de acs gen se realizează în cuptoare cu vatră, cu mufă, rotative sau cu strat fluidizat.

Metodele pe cale umedă utilizează soluții de reactanți, care, prin amestecare sub agitare permanentă la temperaturi și durată de reacție determinate, formează pigmenți prin precipitare. Astfel de reacții se efectuează în căzi de lemn de brad sau oțel inoxidabil de 5–50 m³. Precipitatele obținute se spală cu 80–120 m³ apă la tona de pigment și apoi se filtrează cu ajutorul filtrelor, pînă la o presiune de 3–6 atm.

Pentru ca pigmenții să poată fi utilizați cu eficiență, pastele apoase se finisează prin uscare și măcinare, prin flușare sau liofilizare.

Procedeul prin uscare și măcinare urmărește eliminarea apei cu ajutorul unor uscătoare, urmată de măcinare în mori cu bile sau cu jet, sau prin uscare în dispozitive speciale atomizare, urmată sau nu de măcinare.

Procedeul de flușare elimină faza de uscare, transferind direct pigmentul dintr-un mediu apos într-un mediu neapos. Operația se execută într-un malaxor basculant, în care precipitatele umede se amestecă cu medii de dispersie ulcioase cum sînt uleiurile vegetale sau rășinile alchilice, cu lianți de cerneluri tipografice etc., la temperaturi pînă la 60°C.

Pentru a micșora tendința de aglomerare datorită forțelor van der Waals dintre particule și de sedimentare a pigmentilor, este necesară liofilizarea lor prin tratarea cu substanțe tensioactive.

Printre substanțele liofile care ușurează umectarea și dispersarea și lianții organici, se numără acizii grași, alcoolii grași sulfatizați, aminele grase, coloizi oxofili și carbofili, latexul, ceruri, polimeri vinilici, acrilonitrilul, acetatul de vinil, stirenul și alții.

25.3. Substanțe luminofoare

Luminofoarii sînt substanțe cristaline, mai ales de natură anorganică, avînd proprietatea ca prin interacțiunea cu radiațiile din domeniul vizibil, ultraviolet, roentgen sau cu fluxuri de electroni, să emită radiații luminescente caracteristice (v. fenomenul de luminescență). În cadrul acestui fenomen, pe cînd absorbția radiației de excitare se produce în toată masa substanței gazdă, actul de emisie al radiațiilor luminescente are loc numai în anumite formațiuni submicroscopice, în jurul atomilor de activator, numite *centre de emisie luminescentă*.

În principiu, un luminofor se compune dintr-un cuplu format de o substanță cristalină de bază numită *gazdă* și mici cantități de ioni străini numiți *activatori*, aflați sub formă de soluții solide în substanța de bază, care condiționează și favorizează emisia eficientă de radiații luminescente.

În calitate de substanță gazdă pot fi utilizate practic toate combinațiile anorganice solide, cristaline și incolore. Drept activatori, cu care se face o impurificare controlată a rețelei gazdă, se folosesc ioni de Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} , Sb^{3+} , Eu^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} etc., concentrația lor oscilînd între 10^{-6} — 10^{-2} atomi·gram/mol·gram substanță gazdă. Uneori, pentru a facilita încorporarea activatorilor în rețeaua cristalină, se introduc și mici cantități de adaosuri numite *coactivatori*, cum sînt ionii de halogen (Cl^- , Br^- , I^-) sau de metale în stare de oxidare (III) (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) etc.

Principalele proprietăți luminescente ale luminofoarelor, cum sînt culcarea și intensitatea emisiei, sînt dependente atît de natura rețelei cristaline, de existența unor defecte de rețea intrinsece proprii (vacanțe cationice, anionice, atomi interstițiali), cît și de prezența și natura atomilor activatori și stingători.

În particular, spectrul luminescent emis de un luminofor este determinat într-o măsură mai mare de natura ionului activator decît de a

substanței gazdă. Totodată, calitățile optice ale luminoforilor depind, în mod esențial, și de condițiile de preparare, de puritate și de granulație, aceasta din urmă trebuind să fie cuprinsă între 5–30 μ .

25.3.1. Clasificare

Clasificare după structură. Printre criteriile care stau la baza clasificării luminoforilor se află structura și compoziția chimică a substanței gazdă, mecanismul emisiei luminescente și natura radiației excitante. În funcție de structură și compoziția chimică a substanței gazdă, cei mai importanți luminofori pot fi clasificați în:

- *halogenuri neactivate* cum sînt iodurile de sodiu, potasiu, rubidiu și cesiu și halogenurile de cupru și argint;

- *halogenurile monoactivate* în rîndul cărora se află toate halogenurile metalelor alcaline activate cu ioni de Ag^+ și Tl^+ ;

- *halogenuri dublu activate*, ca de exemplu clorura de sodiu activată cu Mn^{2+} și Pb^{2+} și clorura de potasiu activată cu ioni de Ag^+ și Pb^{2+} ;

- *oxizi simpli* cum sînt: Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ga_2O_3 activați cu ioni de Cr^{3+} , Mn^{2+} sau ioni ai lantanoidelor;

- *oxizi dubli* de tip $\text{M}_x\text{A}_y\text{O}_z$, unde $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$, iar $\text{A} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{S}$, activați cu ioni de Mn^{2+} , Mn^{4+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{3+} , Tl^+ , Pb^{2+} și ioni ai lantanoidelor. Printre aceștia, un loc important îl ocupă:

- a) aluminații cu structură spinelică de tipul $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, unde $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$, activați cu Mn^{2+} și cei de tipul $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, unde $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ activați cu Cu^{2+} .

- b) aluminații cu structură hexagonală de tipul $\text{MO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, unde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ care formează două subgrupe structurale: aluminați cu structură de magnetoplumbit ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) de tip $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$, unde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ activați cu Eu^{2+} și aluminați cu structură β -alumină, cum sînt $\text{SrMgAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ și $\text{BaZn}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ activați cu Eu^{2+} ;

- *oxosăruri* cum sînt silicații $\text{M}_2^{\text{II}}\text{SiO}_4$ și germanații $\text{M}_2^{\text{II}}\text{GeO}_4$, unde, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}$ activați cu Mn^{2+} ;

- *oxosăruri cu conținut de halogenuri* cum sînt: fluorogermanații, fluorosilicații și halofosfații. Aceștia din urmă au structura apatitei și compoziția chimică $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{X}$, unde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, iar $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$, activați cu Si^{3+} sau Mn^{2+} ;

- *sulfuri sau seleniuri* cu rețea de tipul ZnS , cum sînt ZnS , $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$, CdS , ZnSe , $(\text{Zn}, \text{Cd})(\text{S}, \text{Se})$, CdSe , $\text{Zn}(\text{S}, \text{Se})$; $(\text{Zn}, \text{Cd})(\text{S}, \text{Se})$; $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, activați cu ioni de Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} sau ioni de lantanoide.

În tabelul 25.3 sînt prezentați cei mai utilizați luminofori.

Clasificare după mecanismul de emisie luminescentă. Conform acestei clasificări se deosebesc:

- *luminofori nefotoconductori (ionici)* la care mecanismul de emisie luminescentă se explică pe baza influenței perturbatoare pe care o manifestă cristalul gazdă cu structură ionică asupra ionilor de activatori. În

Caracteristicile unor substanțe luminoase.

Luminozorul	Compoziția	Sistemul Cristalin (tipul)	Culoarea	Radiația de excitare		Culoarea fluorescenței	λ_1 , nm
				Felul	λ , nm		
Silicat de zinc activat cu mangan	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}^{2+}$	Romboedric (fenachit)	Albă	UV Catodice	254	Verde	225
Fluorogermanat de magneziu activat cu mangan	$3,5\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot$ $0,5\text{MgF} \cdot \text{Mn}^{4+}$	(forsterit)	Galbenă	UV	254	Roșie	
Vanadat de ytriu activat cu europiu	$\text{YVO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$	Tetragonal (zirconiu)	Albă	UV; Catodice	254	Roșie	
Sulfură de zinc activa- tă cu cupru	$\text{ZnS} \cdot \text{Cu}^+$	Cubic Hexagonal	Albă-verde Galben	UV UV	365 365	Albastră-verde Verde	450-470 520
Sulfură de zinc activată de argint	$\text{ZnS} \cdot \text{Ag}^+$	Cubic	Albă	UV, Catodice	365	Albastră - puternică	35
Sulfură dublă de zinc și cadmiu activa- tă cu argint	$(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S} \cdot \text{Ag}^+$	Hexagonal	Galbenă- arange	UV Catodice	365	Galbenă	540

această clasă se încadrează halogenurile alcaline, fosfații, silicații, wolframații etc.;

— *luminozori fotoconductori (covalenți)* la care mecanismul de emisie luminescentă se explică pe baza modului în care atomii de activator conduc la perturbarea structurii de henzi a cristalului gazdă cu legături preponderent covalente. În această clasă se încadrează sulfura de zinc, sulfura de cadmiu și alți compuși analogi.

Din motivele arătate, sinteza luminozorilor necesită condiții de lucru speciale, deoarece impuritățile nedorite scad sau chiar sting total emisia luminescentă. Cei mai puternici stingători sînt ionii de metale grele și colorate, în special ionii de fier, cobalt, nichel și crom, a căror concentrație nu trebuie să depășească 1% din cantitatea de activator necesară, limita de admisibilitate fiind cuprinsă între 10^{-4} — 10^{-6} atom gram ioni stingători.

Stingerea emisie luminescente poate fi cauzată și de o concentrație ridicată de activator, fenomenul fiind denumit *stingere de concentrație*.

25.3.2. Întrebunări

În ultimele decenii, substanțele luminescente au devenit componente de bază în structura tuburilor fluorescente pentru iluminat, a ecranelor pentru televizoare și alte aparate. Deși s-au descoperit mii de substanțe luminescente, numărul celor cu utilizare practică este foarte redus, deoarece la alegerea lor trebuie să se țină cont de: culoare, durata luminescenței după încetarea excitării și de eficiența luminoasă. În special, numărul lor este limitat de culoarea emisie luminescente. Cele mai importante aplicații ale lor sînt:

Luminozori pentru lămpile fluorescente cu vapori de mercur de joasă presiune, cele mai importante și răspândite tuburi fluorescente. Pentru confecționarea lor, inițial s-au utilizat wolframații de magnezium sau calciu și silicații de zinc sau beriliu. În prezent, pentru nuanțele de alb se folo-

sesc halofosfații de calciu activați cu stibiu și mangan. Pentru îmbunătățirea culorii, în lămpile fluorescente de tip „deluxe”, alături de halofosfat se adaugă ortofosfat de stronțiu și magneziu activat cu staniu, sau fluorogermanat de magneziu activat cu mangan, cu emisie roșie. De asemenea, se folosesc și luminoforii: aluminat de bariu și magneziu activat cu europiu, aluminat de ceriu și magneziu activat cu toriu și oxid de ytriu activat cu europiu. În general, lămpile fluorescente de acest gen sînt superioare celor cu incandescență, atît ca durată (viața medie este de 75 de ori mai mare) cît și ca eficiență luminoasă (de 4,6 ori mai mare).

Luminofori pentru lămpi cu vapori de mercur la presiune ridicată. Dintre luminoforii capabili să emită luminescență în domeniul spectral roșu, la început s-a folosit sulfura de zinc și cadmiu. Din cauza eficienței slabe și a stabilității reduse în timp, s-a înlocuit cu fluorogermanatul de magneziu activat cu mangan, apoi cu ortofosfat de stronțiu și magneziu activat cu staniu. În prezent, la scară industrială, se utilizează cu succes fluorogermanatul de magneziu, ortofosfatul de stronțiu și magneziu și vanadatul de ytriu activat cu europiu. Aceste lămpi se remarcă prin eficiența luminoasă de circa 60 lm/W și o durată medie de 12 000 ore.

Luminofori pentru tuburile cinescop alb-negru. Ecranele TV folosesc, de obicei, amestecuri de două substanțe luminofore în raport 1:1, cu postluminescență scurtă (timp de stingere 10^{-2} — 10^{-3} s), cum sînt cele de $\text{ZnS}:\text{Ag}$ cu emisie albastră și $\text{ZnS}(47)\text{CdS}(53):\text{Ag}$ cu emisie galbenă.

Luminofori pentru tuburile cinescop color. Ecranele TV color conțin un amestec de trei substanțe luminofore, capabile să emită trei culori fundamentale: roșu, verde și albastru. Pe lîngă eficiența luminoasă bună și postluminescență scăzută, ele mai trebuie să prezinte constanță a culorii în timp și un grad de îmbătrînire scăzut.

Printre cei mai utilizați luminofori în tuburile cinescop tricolor se află: $\text{ZnS}:\text{Ag}$ cu emisie albastră, $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ sau $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ cu emisie verde, $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sau $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ cu emisie roșie.

Luminofori pentru tuburile cu rază catodică pentru oscilografe. Pentru urmărirea fenomenelor foarte rapide, acestea utilizează luminofori cu timpi de stingere 10^{-7} — 10^{-2} s, cum sînt: $\text{ZnO}:[\text{Zn}]$ cu emisie UV-albastră, $\text{CaWO}_4:[\text{W}]$ cu emisie albastră-violet, $\text{cub-ZnS}:[\text{Ag}]$ albastru, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:[\text{Mn}]$ galben și alții.

Luminofori pentru tuburile catodice ale sistemelor radar. La confecționarea ecranelor de tip „cascadă” proprii sistemelor radar, cu postluminescență scurtă sau medie, se aleg luminofori ca: $\text{ZnS}:\text{Ag} + (\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ cu emisie albă, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ cu emisie verde, $\text{Zn}_8\text{BeSi}_5\text{O}_{19}:\text{Mn}$ verde-galben.

Luminofori pentru tuburi imagine utilizate în microscopia electronică. Tuburile imagine cu rețea de convertizare sau intensificare a imaginii au ecrane speciale cu înaltă putere de rezoluție, strălucire ridicată și granulație foarte fină (1—4 μm), cum sînt $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ cu emisie galben-verde sau $\text{ZnS}:\text{Ag}$ cu emisie albastră.

Luminofori roentgenoluminescenți. Roentgenoscopia (observarea vizuală directă) folosește, de obicei, sulfura de zinc și cadmiu activată cu argint cu luminescență galbenă și postluminescență scăzută. Roentgenografia (înregistrarea fotografică) folosește pelicule cu emulsie fotoc sensibilă de halogenură de argint pe ambele părți, între două folii cu luminofor, cunoscute

sub numele de *folii ccran intensificatoare*, formate din hex-ZnS:Ag , CaWO_4 : [W] sau BaSO_4 : [Pb].

Luminofoari pentru lămpile electroluminescente, utilizate ca lămpi avertizoare de noapte sau pentru iluminarea instrumentelor pe panourile de comandă, folosesc substanțe cu luminescență intrinsecă cum sînt: ZnS:Cu cu emisie albastră sau verde și ZnS:Cu, Mn cu emisie oranj. Ele au o strălucire și eficiență scăzută, de circa 10–15 lm/W la 600 V:

Luminofoari utilizați la confecționarea LED-urilor. În electronică se folosesc cu mult succes diodele emițătoare de lumină bazate pe electroluminescență de injectare la o joncțiune pn, cum sînt monocristalele de seleniuri de zinc activat cu aluminiu, monocristalul de fosfoarseniură de galiu în regiunea roșie, monocristalele de fosfură de galiu și fosfură de galiu și aluminiu pentru regiunea galbenă-verde, utilizate la LED-urile alimentate cu 1–3 V și 1–100 mA, folosite în display-urile calculatoarelor.

Luminofoarii în calitate de indicatori de fluorescență în cromatografia în strat subțire. Procedul constă din realizarea unui strat fluorescent prin introducerea a 1–10% indicator fluorescent în absorbant (alumină, silicagel etc.), care, iradiat cu radiații UV, emite lumină vizibilă.

Substanțele cromatografiate pe un astfel de suport, în lumină ultravioletă de la 254 la 400 nm, apar ca niște pete îptunecate pe fondul luminos al stratului cromatografic.

În prezent se folosesc plăci cromatografice cu suport de alumină, silicagel, celuloză etc., tratate cu diferiți indicatori fluorescenți anorganici cum sînt: $(\text{Zn, Cd})\text{S:Ag}$ cu fluorescență albastră, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ cu fluorescență verde, $\text{YVO}_4\text{:Er}$ cu fluorescență roșie, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:CaFCl:Sb, Mn}$ cu fluorescență roșie-oranj.

Pe această cale s-au separat și vizualizat cantități extrem de mici de cationi anorganici, vitamine solubile în apă, hormoni steroizi, aminoacizi, derivați purinici, aromatici etc.

25.3.3. Metode de sinteză

Deși există o mare varietate de substanțe luminoase cu structuri și compoziții chimice diferite, sintezele lor au o serie de trăsături comune și caracteristice, trebuind să parcurgă o serie de etape preparative tipice, deosebit de importante, cum sînt:

- purificarea materiilor prime și sinteza substanțelor de plecare;
- dozarea, amestecarea și omogenizarea amestecului de substanțe de plecare;
- sinteza propriu-zisă a luminofoarei prin reacții termice în stare solidă;
- condiționarea produsului finit prin măcinare, cernere, acoperire de protecție etc.

Realizarea acestor etape necesită condiții de lucru asemănătoare cu cele întâlnite în industria semiconductorilor. Toate fazele se realizează în

încăperi extrem de curate, cu ustensile confecționate din sticlă, plastic, cuarț, sintecorund etc. bine curățate de urmele de ioni metalici.

O etapă determinantă în sinteza luminoforilor o constituie purificarea avansată a substanțelor de bază a tuturor reactivilor cu care se lucrează și a mineralizatorilor, priu asocierea unor procedee clasice capabile să elimine ionii metalici străini, cum sînt: cristalizarea, recristalizarea, precipitarea sau complexarea impurităților cu reactivi specifici, distilarea, coprecipitarea, metode electrochimice, extracția și cromatografia etc.

Pentru realizarea sintezei în condiții optime, o altă etapă extrem de importantă este aceea de omogenizare. În acest scop, după dozarea și amestecarea substanțelor de plecare, acestea se omogenizează în mori cu bile de porțelan sau agat, în mediu uscat sau în suspensie cu apă sau alcool. Acolo unde este posibil se poate utiliza și coprecipitarea reactanților din soluție, fapt care ar asigura o amestecare „moleculară” superioară.

Deoarece majoritatea reacțiilor de sinteză se desfășoară în stare solidă, o amestecare și omogenizare avansată conduc la scurtarea timpului de reacție și la obținerea unui produs uniform și cu calități optice superioare.

Sinteza propriu-zisă se realizează prin calcinare în cuptoare electrice, timp de 1—24 ore, la temperaturi ridicate (1000—1600°C), în creuzete de porțelan, sintecorund, cuarț sau platină. Această etapă fiind decisivă pentru formarea rețelei gazdă și încorporarea activatorului, se impune alegerea atentă a condițiilor de calcinare, în special a temperaturii, presiunii și duratei, precum și a caracterului oxidant, reducător sau neutru al atmosferei de calcinare. Practic, temperatura de calcinare trebuie să coincidă cu temperatura de înmuiere a rețelei gazdă. După terminarea calcinării, se preferă o răcire rapidă care să conducă la înghețarea unor structuri cu defecte și alte impurități, care pot dispărea în cazul răcirilor lente. Atmosfera oxidantă se realizează cu aer sau oxigen, cea reducătoare cu hidrogen, uneori în amestec cu azot, iar cea neutră cu azot sau argon.

În ultima etapă, luminoforul se supune unor operații de condiționare, cum sînt: spălarea pentru îndepărtarea unor produși secundari și a celor nereacționați, măcinarea pentru aducerea pulberii la o anumită granulație și realizarea unei distribuții granulometrice optime, acoperirea de protecție a particulelor luminescente. Peliculele protectoare au rolul să preîntîmpine fotoliza substanței gazdă și să ofere o suprafață corespunzătoare de utilizare a luminoforului. În calitate de pelicule protectoare se utilizează substanțe anorganice insolubile în apă, transparente pentru lumina emisă și permeabilă pentru radiațiile de excitare, cum sînt: fluorura de zinc, silicații de calciu, bariu sau zinc, fosfații sau difosfații de zinc sau magneziu, hidroxidul de zinc și alții.

În final, luminoforii se caracterizează prin metode fizice cu ajutorul cărora se determină structura cristalină, distribuția granulometrică a particulelor, suprafața specifică și proprietățile luminescente. În cadrul acestora din urmă se determină, cu ajutorul unui spectrofluorimetru, spectrele de emisie luminescentă și spectrele de excitare. De asemenea, cu ajutorul unui fluorimetru cu impulsuri laser se înregistrează declinul luminescenței, adică scăderea luminescenței după încetarea excitării radiante.

25.4. Materiale ceramice clasice și speciale

25.4.1. Materiale ceramice clasice utilizate în tehnică și electrotehnică

Numeroase materiale ceramice clasice cum sînt: oxidul de aluminiu, gresia, sillimanitul, andaluzitul, steatitul, talcul, minereurile de titan și de zirconiu se utilizează la fabricarea porțelanului tehnic, folosit pentru confecționarea veseli chimice, a unor produse antiacide, a tuburilor pirometrice, precum și la fabricarea porțelanului electrotehnic de izolare.

Cei mai utilizați sînt izolatorii cu conținut ridicat de oxid de aluminiu și din steatit (varietate de talc) sau din mase talco-argiloase. Ele se caracterizează prin rezistență mecanică mare, stabilitate termică și proprietăți bune de izolatori în condiții grele de funcționare.

Materialele ceramice cu conținut ridicat de oxid de aluminiu se utilizează pentru fabricarea izolatorilor folosiți pentru bujiile motoarelor de avioane, vase de laborator și produse refractare. Masa pentru izolatorii cu conținut ridicat de oxid de aluminiu se obține utilizînd ca materie primă minerale naturale (corindon, sillimanit, andaluzit) sau alumina sintetică. Fasonarea obiectelor se face prin șlefuire sau presare în matrițe metalice.

Creuzetele de laborator și capsulele din corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) și sillimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) se fabrică prin metoda turnării. Produsele cu conținut de mullit, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (rezultat prin arderea caolinului), posedă o serie de calități superioare, în primul rînd proprietăți izolatoare excelente, care le conferă o largă utilizare în diferite domenii ale tehnicii.

Din mase talco-argiloase se fabrică izolatori pentru buji, iar din produse steatitice (talc, steatit) cu compoziția între $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pînă la $4\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, piese necesare în radiotehnică.

În ultimul timp s-a utilizat cu succes pirofilitul ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) la fabricarea unor obiecte cu dimensiuni precise, cum sînt plăcile și piesele mărunte din radiotehnică. Tot în radiocerică se utilizează masele titanomagnezitice cu constantă dielectrică mare, uneori cu conținut de zirconiu, care mărește rezistența dielectrică și mecanică a izolatorilor.

Obiectele pentru radiocerică se fabrică prin metoda tăierii, șlefuirii, sfredelirii și polizării calupurilor arse, obținute prin metoda presării din pulberi sau din masa trecută prin guri de presă, de anumite dimensiuni și profile.

25.4.2. Materiale ceramice speciale

Tehnica modernă solicită tot mai mult ceramici tehnice de vîrf de înaltă rezistență, anticorozive și rezistente la temperaturi înalte. Printre ceramicele monolitice se remarcă nitru de siliciu (Si_3N_4), carbura de siliciu (SiC), dioxidul de zirconiu (ZrO_2), mullitul ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) și unele ferite.

La baza tuturor tehnologiilor de obținere a ceramicilor speciale se află problema obținerii de pulberi cu anumite caracteristici, de o anumită finețe ($0,2 - 0,8 \mu\text{m}$), cu înaltă rezistivitate și ușor sinterizabile.

În ultimul timp întreprinderile japoneze s-au angajat la dezvoltarea ceramicilor pe bază de nitrură de siliciu, pentru componentele motorului auto. Tot în sectorul motoarelor termice pentru autotracțiune, în Japonia (firma Nissan) și în Germania (firma Porsche) au pus la punct înlocuirea unor componente metalice (rotoare de turbocompresoare; camere de precumbustie) cu ceramici de tip Si_3N_4 sau LiAlO_2 , pe modele comerciale de automobile.

În mod concret, firma Nissan Motor Co. Ltd a instalat turbocompresoare ceramice pe noile mașini sportive „Fairlady”.

Recent, firma japoneză Tokuyama a realizat un nou material ceramic transparent pe bază de azotură de aluminiu (AlN), de înaltă puritate și cu o mare valoare comercială. Azotura de aluminiu se remarcă și prin conductivitate termică mare, rezistență la șoc și coroziune, precum și proprietăți electroizolante și rezistență foarte bune (tabelul 25.4). Se apreciază că noul produs va înlocui pe cele existente, bazate pe oxizi de aluminiu și beriliu. În prezent, întreprinderea vinde produsul ca substrat (compozite) pentru circuite integrate cu înaltă conductibilitate termică.

Electronica este sectorul în care ceramicile speciale de vîrf se afirmă în mod deosebit, inclusiv sub formă de compozite. Microminiaturizarea componentelor din acest domeniu, care reclamă fiabilitate superioară, specificități funcționale superioare și costuri de fabricație reduse au impulsionat utilizarea acestora în noile generații de computere, de microprocesoare, de componente dintre cele mai sofisticate, necesare domeniilor aeronautice, spațiale și militare. În aceste domenii au fost promovate azotura de aluminiu la confecționarea de substanțe dielectrice de înaltă conductibilitate termică, mai ales sub formă de compozite întărite cu mullit/ ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, precum și oxidul de zinc (ZnO) la confecționarea de varistoare.

Tabelul 25.4

Proprietățile azoturii de aluminiu de tip „Shapal” comparativ cu ale Al_2O_3 și BeO .

	Proprietăți fizice	AlN Shapal	Al_2O_3	BeO
Generale	Puritate	>99,5%	86	~99,5
	Densitate, g/cm ³	3,25	3,75	2,9
	Duritate (Hv), kg/cm ²	1200	250	1200
	Rezistență la încovăiere, kg/mm ²	45	30	20
Termice	Conductivitate termică, W/m.K la 100°C	140	20	260
	Coefficient de dilatare termică, °C ⁻¹ , între 0-400°C	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
	Temperatură maximă de utilizare, °C	1800	1500	1700
Electrice	Rezistivitate sau rezistență electrică specifică	10^{13}	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$
	Permitivitatea absolută sau constanta dielectrică la 1MHz	8,9	9,4	7,0
	Pierdere dielectrică $\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ (1MHz)	0,0010	0,0004	0,0003
	Rigiditatea dielectrică (rezistența la străpungere electrică) KV/mm	10	15	10
Optice	Transmisia optică (5,5μm) la grosimea de 0,5 mm	42 %	—	—

Bioceramicile, care abia au debutat ca materiale ceramice noi, anunță de pe acum multiple aplicații, care vor contribui, în primul rând, prin materiale și componente la perfecționarea și dezvoltarea tehnicilor chirurgicale. De pe acum s-au obținut rezultate promițătoare în domeniul ortopedic, maxilo-facial și cardiovascular.

În domeniul fuziunii nucleare sînt luate în considerare oxidul de litiu (Li_2O) și aluminatul de litiu (LiAlO_2), datorită caracteristicilor lor de a ceda rapid litiul produs de reacția nucleară. De asemenea, ceramicile convenționale pe bază de Al_2O_3 și Y_2O_3 sînt studiate și întrebuințate în reactorii cu fuziune, ca izolatori electrici. Totodată se precizează utilizarea SiC și compozitelor sale, precum și TiC la construirea pereților reactorilor pentru fuziune.

În prezent, cercetările din domeniul ceramicilor speciale se dezvoltă în vederea obținerii următoarelor grupe de bază:

- *ceramici cu funcțiuni electrice și magnetice*: dielectrici, feroelectrici, piezoelectrici, termoelectrici, semiconductori, conductori ionici rezistenți și ferite;

- *ceramici cu funcții optice*: ceramici transparente, electrooptice și electromagnetice;

- *ceramici cu funcții chimice*: senzori de gaz și umiditate, suporti de catalizatori electrozi și separatori de gaz și lichide;

- *ceramici cu funcții termice*: superrefractare, izolatori termici, materiale rezistente la șoc termic, fibre și compozite, materiale de încălzire;

- *ceramici cu funcții mecanice*: componente pentru mașini termice, scule așchietoare, aplicații rezistente la uzură;

- *ceramici cu funcții nucleare*: ceramica de fuziune (combustibili ceramici) și pentru fuziunea nucleară;

- *ceramici cu funcții biologice (bioceramice)*: ceramici bioinerte (aplicații ortopedice, dentare și maxilo-faciale), ceramici resorbabile, ceramici cu suprafețe reactive pentru enzime și ceramici pentru aparatură medicală.

În prezent, atenția specialiștilor pe plan mondial este îndreptată spre realizarea următoarelor obiective prioritare:

- crearea producției industriale pentru un larg nomenclator de noi materiale compozite și ceramice cu înaltă rezistență, anticorozive și înalt refractare și utilizarea largă a acestora în electrotehnică, electronică, metalurgie, chimie și biologie;

- crearea din ceramică a motorului cu combustie internă pentru automobile, a turbinei de gaz și a celorlalte materiale cu aplicații multiple.

Dintre țările capitaliste, SUA este țara cu cele mai mari investiții în cercetarea științifică pentru ceramicile speciale, iar Japonia deține recordul în producția acestora. Din cele 184 tipuri de ceramici speciale, pe care aceasta le produce, 49,6% sînt cu funcții electronice, 35,6% cu funcții mecanice, 9,3% cu funcții termice, 3,8% cu funcții chimice și 1,7% ceramici cu alte funcții.

În SUA, producția valorică de ceramică specială ajunsese, în anul 1984, la 3,87 miliarde dolari și ea se realiza în 96 de întreprinderi cu specifice de ceramici electronice.

25.5. Compozite speciale

Principial, compozitele sînt materiale constituite din doi sau mai mulți componenți, care formează următoarele faze distincte:

— *matricea*, o fază continuă majoritară de natură metalică, ceramică sau organică;

— *elementul de structură*, o fază minoritară care poate avea geometrii diferite, formată din umpluturi disperse (pulberi metalice, talc, caolin, carbonat de calciu, mică, azbest, rășini sintetice etc.), laminate și fibre (metal, sticlă, oxid de aluminiu, grafit, bor, carbon etc.).

Compozitele pot apărea într-o gamă largă, derivată din varietatea mare a fibrelor și matricelor ce pot apărea în alcătuirea lor. Spre deosebire de amestecurile și aliajele obișnuite, compozitele sînt materiale cu proprietăți superioare componenților puri. Ele mențin caracteristicile individuale ale fiecărui component care contribuie la cele ale compozitei numai prin calități, nu și prin defectele sale.

În prezent se pot realiza compozite speciale, materiale noi foarte rigide sau flexibile, dure, înalt rezistente la tracțiune, încovoiere, șoc, la temperaturi foarte joase sau foarte înalte, electroconductoare sau izolatoare, termoizolatoare, neinflamabile etc.

În general, se apreciază că în mileniul trei, se vor utiliza din ce în ce mai multe compozite speciale și mai puține metale.

25.5.1. Compozite rezultate prin depunerea de filme metalice sau semi-conductoare pe suporturi dielectrice (sticlă, ceramică, mase plastice).

Excelentele proprietăți fizico-chimice ale compozitelor de acest gen, au stîrnit un viu interes în rîndul specialiștilor. La aceasta au contribuit și posibilitățile remarcabile pe care le oferă substanțele sub formă peliculară de miniaturizare, de reducere a consumului de metal, energie și implicit a prețului de cost.

În prezent, substanțele peliculare pe suport dielectric s-au impus categoric, jucînd un rol deosebit de important cu aplicații spectaculoase în cele mai diferite domenii ale tehnicii moderne, în special în microelectronică, electronica frecvențelor înalte, calculatoare, automată, circuite integrate, tehnica laserilor, tehnologia captării energiei solare etc.

Totodată, depunerea filmelor metalice pe dielectrice și-a extins aria de aplicabilitate și în domeniul mai puțin tehnic, dar cu serioase implicații pentru viața cotidiană: arta decorativă și designul produselor de larg consum.

Principalele metode de obținere a filmelor metalice pot fi clasificate în: metode mecanice, de condensare din fază gazoasă și metode chimice, iar după tehnica aplicării filmului metalic în: depuneri în vid, pulverizare tehnică a compușilor metalici, procedee de imersie, precipitarea chimică și descompunerea compușilor organometalici.

Luînd în considerare fenomenele ce predomină la formarea filmelor metalice pe suport dielectric, este mai potrivită clasificarea în: *metode fizice, chimice și de peliculizare cu ajutorul pastelor*. Printre metodele

chimice se deosebesc: descompuneri termice, reduceri din soluții apoase (metalizarea chimică) și despunerea chimică a vaporilor (CVD — Chemical Vapor Deposition).

Filme de metale nobile obținute prin descompunerea termică a unor compuși organometalici. Dintre metodele cunoscute de depunere a filmelor de metale nobile (aur, argint, platină) pe sticlă, ceramică sau alumina, metoda cea mai adecvată constă în descompunerea termică, la temperaturi ridicate, a unor compuși organometalici ai acestora, cum sînt terpensulfurile, rezinații și esterii.

Pentru obținerea terpensulfurilor de aur, argint sau platină, se tratează balsamul de sulf cu săruri ale acestor elemente (acid tetracloroauric, azotat de argint, respectiv acid hexacloroplatinic), în mediu de etanol. Ulterior, rășinile obținute se dizolvă într-un amestec de 6:1 ciclohexanonă-nitrobenzen, și li se adaugă mici cantități de fondanți cum sînt rezinații și esterii metalici.

Rezinații cei mai apreciați sînt cei de bismut, crom, magneziu, zinc și titan, rezultați prin încălzirea colofoniului la temperaturi de 180—350°C, cu săruri ale metalelor respective, care ulterior se dizolvă în solvenți corespunzători (ciclohexanonă etc.).

Esterii utilizați sînt derivați ai *n*-butanolului cu acidul boric, silicic sau vanadic, rezultați pe baza unor reacții de esterificare.

Terpensulfurile, rezinații și esterii dizolvați în solvenți adecvați și aduși la o vîscozitate corespunzătoare se amestecă în proporții stabilite, obținîndu-se preparatele de metalizare de tipul propus.

În tabelul 25.5 sînt trecute compozițiile unor preparate pentru metalizarea sticlei și ceramicii fine cu aur și platină. Astfel de preparate se aplică pe suporturi dielectrice de sticlă sau ceramică și se ard în cuptoare, în atmosferă oxidantă, la 500—550°C, respectiv la 800—825°C, dînd naștere la filme strălucitoare, aderente, rezistente la agenți chimici, cu rezistivitate variabilă, în funcție de compoziția preparatului și grosimea stratului.

Tabelul 25.5.

Compoziția unor preparate pentru metalizare.

Tipul preparatului	
Metalizat sticlă cu aur	6-12 Au; 0,05-0,1 Rh; 0,05-0,1 Pd; 0,03-0,03 Ce ₂ O ₃ ; 0,4-0,5 Bi ₂ O ₃ ; 0,01-0,03 TiO ₂ ; 0,16-0,3 V ₂ O ₅ ; 0,01-0,4 SiO ₂ ; 0,025-0,05 ZnO; 0,08-0,1 B ₂ O ₃ ; 0,025-0,05 P ₂ O ₅
Metalizat ceramică fină cu aur	6-12 Au; 0,1-0,2 Rh; 0,05-0,15 Pd; 0,02-0,04 V ₂ O ₅ ; 0,03-0,1 MgO
Metalizat sticlă și ceramică fină cu platină	2,5-4 Pt; 4-6 Au; 0,05-0,2 Rh; 0,4-1,0 Pd; 1-1,5 Ag; 0,12-0,2 Bi ₂ O ₃ ; 0,03-0,05 Cr ₂ O ₃ ; 0,06-0,09 V ₂ O ₅ ; 0,02-0,05 B ₂ O ₃

Depunerea de filme metalice pe dielectrice prin reacții de reducere din soluții apoase.

Pe această cale se depun metale nobile pe suporturi de sticlă sau de material plastic, sub forma unor oglinzi de înaltă calitate. Acest gen de filme metalice se folosesc cu rezultate excepționale la realizarea contactelor electrice ce funcționează în medii agresive, la terminalele circuitelor imprimate, în protecția anticorrosivă a filmelor de metale

comune, precum și ca activatori în procesele de metalizare a dielectricilor de metale comune.

Obținerea filmelor de calitate superioară este rezultatul unor reacții redox, implicând formarea de complecși ai metalelor respective și agenți reducători adecvați. De aceea, soluțiile de depunere chimică sînt constituite din sarca metalului respectiv, complexanți, agenți de umectare, regulatori de pH și reducători. Dintre agenții reducători, cei mai utilizați sînt hidrazina, hipofosfitul de sodiu, borohidrida de sodiu și derivații ei, acidul ascorbic, formaldehida, tricolorura de titan etc. Știut fiind că reducerea ionilor metalici din complecși are loc cu viteză mică, fapt care favorizează depunerea de pelicule metalice, alegerea agentului complexant are o mare importanță în desfășurarea acestor reacții. Totodată, pentru obținerea unei pelicule continue de metal pe dielectric, este necesară supunerea acestuia la o serie de prelucrări succesive, constînd din degresare, asperizare, sensibilizare și activare.

În particular, faza de sensibilizare constă în absorbția pe suprafața suportului a unor promotori sau sensibilizatori cum este clorura de staniu (II), capabilă să reacționeze în continuare cu activatorul. În calitate de activatori se folosesc săruri de metale nobile, cum sînt cele de paladiu, platină, aur sau argint, care, prin reducerea la metal, formează pe suprafața suportului așa-numiții *germeni de nucleație*, capabili să catalizeze în continuare reacția de reducere și deci formarea filmului metalic.

Pe această cale se metalizează și fibrele sintetice, iar fazele procesului cuprind: degresarea, asperizarea, sensibilizarea, activarea, cuprarea chimică, cuprarea electrochimică și metalizarea tot electrochimică cu metalul dorit, de exemplu cu nichel, în cazul protecțiilor anticorozive.

Pe această cale se obțin conductori electrici pentru curenții de înaltă frecvență, cu efecte economice remarcabile, reducînd consumul de cupru eu peste 85 %. De asemenea, firele metalizate se utilizează cu succes la confecționarea costumelor de protecție anticalorică, antiradiații, a covoarelor antistatice, la realizarea cordoanelor telefonice cu consum redus de cupru (peste 65 %), a cablurilor coaxiale, catalizatorilor etc. Procedeele se aplică cu succes la metalizarea materialelor plastice de tip ABS (acrilonitrilbutadienăstiren), din care sînt confecționate diferite piese pentru industria electronică, a construcțiilor de autovehicule, instalații sanitare și altele. Țara noastră se află printre primele țări din lume (Japonia, SUA, Germania) care produc fibre sintetice metalizate. Tehnologiile respective au fost elaborate la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca, unde se și produce o serie de fibre poliamidice și analoage metalizate, în pilotul specializat al institutului.

Filme de metale comune și filme semiconductoare aplicate pe sticlă.

Prin aplicarea pe suprafața sticlei a unui film conductor sau semiconductor se obțin geamuri termoreflexante. În ultimul timp, aceste produse au devenit tot mai solicitate, datorită efectului economie privind reducerea consumului energetic, atît la încălzirea, cît și la răcirea spațiilor de lucru și a locuințelor. Acest interes a crescut mult în condițiile în care arhitectura modernă folosește suprafețe întinse de sticlă, material care, în afara avantajelor incontestabile, duce la mari pierderi de căldură în timpul

iernii și la o încălzire excesivă în timpul verii, pe plan mondial 25 % din energia totală produsă cheltuindu-se pentru încălzirea și răcirea locuințelor.

Prin depunerea pe geamul obișnuit a unui film metalic submicronic, se obțin geamuri termorefectante capabile să reflecte 50–60 % din radiațiile IR și să transmită 30–50 % din radiațiile vizibile. Procedul de obținere este întrucâtva similar cu cel utilizat la metalizarea fibrelor poliamidice, însă compoziția activatorului constă dintr-o soluție coloidală de paladiu. Geamurile peliculizate se utilizează la turnurile de control ale aeroporturilor, la centralele telefonice, hale industriale etc., în vederea evitării încălzirii excesive vara. Pe aceleași principii se pot obține oglinzi pe bază de nichel și cupru, prezentând o reflexie pentru radiațiile vizibile, de aproximativ 60 %. Astfel de oglinzi le pot înlocui cu succes pe cele de argint, metalizate pe cale chimică, sau de aluminiu obținute prin depunere în vid, fiind mai ieftine.

Prin acoperirea geamurilor obișnuite cu pelicule semiconductoare pe bază de oxizi metalici, se obțin geamuri termorefectante transparente, care au proprietatea de a transmite circa 80–90 % din radiațiile din spectrul vizibil și de a reflecta aproximativ 30–50 % din radiațiile IR cu lungimi de undă $\lambda < 2 \mu\text{m}$. Utilizarea geamurilor de acest gen contribuie la reducerea cu 30–40 % a pierderilor de căldură prin suprafața lor, obținându-se o economie apreciabilă a consumului de combustibil necesar încălzirii clădirilor. În practică, geamurile termorefectante transparente se acopăr cu oxizi metalici, cum sînt SnO_2 , TiO_2 sau In_2O_3 , prin depunere chimică din vapori. Suportul de sticlă se aduce în contact cu vaporii substanței de peliculizat, de exemplu SnCl_4 , la o temperatură de 550°C, unde prin hidroliză cu vaporii de apă dopați cu HF 3,8 %, se obține dioxidul de staniu.

După un alt procedeu, un preparat constituit din rezinați cu conținut de oxizi de cadmiu, staniu sau cupru dizolvați într-un amestec de solvenți pe bază de ciclohexanonă, se aplică pe geamuri prin pulverizare, la o presiune de 1,5–2 atm, după care se ard în cuptor tunel la 500°C, în atmosferă oxidantă. Se obține o peliculă transparentă și reflectoare de căldură. Astfel de geamuri se utilizează la construcții civile și industriale, la construcții de sere, ecrane de protecție anticăldură, vizoare pentru cuptoare industriale, la realizarea echipamentelor de captare a energiei solare etc. Se apreciază că prin generalizarea aplicării geamurilor termorefectante la scară națională, se vor putea realiza economii de combustibil de circa 25 t/1000 apartamente în /30 de zile.

Viitorul oferă perspective de neînchipuit în acest domeniu, extrem de important și de pasionant, cu implicații incalculabile pentru știința, tehnica și economia națională.

25.5.2. Composite de tip circuite hibride pentru electrotehnică

Printre componentele ce intervin în construcția unui circuit hibrid se află filmele subțiri și filmele groase, realizate din diferite tipuri de materiale chimice (tabelul 25.6).

În SUA, 85 % din circuitele hibride sînt folosite în tehnica aviației, telecomunicații, calculatoare și în domeniul militar. În Japonia, principa-

lele utilizări sînt înregistrate în fabricația de radio-televizoare, de automobile și în alte domenii de electronică industrială. Pînă în anul 1989, producția mondială de circuite hibride a crescut într-un ritm mediu anual de 16% iar după anul 1990, ritmul de creștere a necesarului de filme subțiri utilizate în fabricarea circuitelor hibride este de 19,5%, fiind dirijat cu prioritate către calculatoare și în telecomunicații.

Circuitele hibride se comercializează în SUA în peste 400 de tipuri, principalii producători și consumatori fiind firmele General Electric, Westingaus, IBM, Boeing etc.

În Japonia s-au elaborat materiale de tip Si-N, cu care se plachează sau se acopăr metalele convenționale utilizate în domeniul energiei, generatoarelor de electricitate și în instalațiile de gazeificarea cărbunilor.

Compozitele de tip ceramic/ceramic se utilizează la construcția de motoare și schimbătoare de căldură și se apreciază că ele au reprezentat 40% din produsele ceramice în anul 1990. Producția lor pe piață a ajuns la 900 mil. dolari în 1990 și va crește cu 11% în decada 1990—2000.

Noul material ceramic transparent pe bază de nitrură de aluminiu (AlN) se utilizează ca substrat dielectric pentru circuitele integrate cu înaltă conductibilitate termică. Ele sînt întărite cu mullit și ZrO_2 sau cu Al_2O_3 și ZrO_2 . În prezent, firma TOKUYAMA (Japonia) produce 3 milioane unități pe an.

Insertiile din Si_3N_4 și de compozite similare ca cele de tip SiAlON, pentru prelucrarea fontelor și aliajelor speciale, se utilizează în scopuri anticorozive, atît pentru temperaturi ambiante cît și pentru temperaturi înalte. Posibilitățile compozitelor cu matrice ceramice sînt impredictibile.

25.5.3. Compozite rezultate prin depunerea (grefarea) de pelicule de polimeri pe substraturi metalice

Tehnica de obținere a unor astfel de compozite este o adevărată „altoire” a polimerilor pe metale. Pentru aderarea și grefarea polimerilor pe metale se folosesc trei metode:

— metoda evaporării: metalele se introduc în soluția rezultată prin dizolvarea polimerului într-un solvent corespunzător, apoi se scot și se lasă solventul să se evapore;

— depunerea și polimerizarea cu ajutorul plasmei: moleculele organice și metalul se plasează într-unu mediu gazos. Sub efectul unei descăr-

Tabelul 25.6.

Materiale care intră în construcția unui circuit hibrid.

Elementul circuitului	Pasta pentru filmul subțire	Pasta pentru filmul gros
Substrat	Aluminiu Beriliu	Cuarț Ferită Aluminiu Beriliu
Condensator	Argint Aur Cupru Aliaje	Nichel Aluminiu Cupru Cupru
Rezistență	Oxid de ruteniu Rutenat de plumb	Crom Tantal
Izolație	Sticlă Polimida Oxid de titan Titanat de boru	Dioxid de argint Azotură de siliciu Oxid de titan
Contacte	Aur Aluminiu Cupru	Aur Aluminiu Cupru

cări electrice se formează o plasmă care reacționează cu suprafața metalului;

— metoda electrochimică: substratul este utilizat ca un electrod în contact cu monomerii aflați în soluție.

Prin aderarea și grefarea polimerilor pe un metal se poate realiza lipirea a două metale, procedeul fiind utilizat la asamblarea avioanelor, a aparatelor electrocasnice și a mașinilor industriale, când lipirea înlocuiește sudarea sau nituirea.

Variatatea adhezivilor industriali este imensă. Ei au totuși un punct comun: toți sînt compuși din molecule organice care polimerizează, adică formează lanțuri lungi prin repetarea, cap la cap, a aceleiași celule structurale elementare a rețelei cristaline, aceasta din urmă fiind constituită dintr-un monomer unic sau dintr-o asociație de monomeri. Cel mai adesea, lanțurile de polimeri se comportă între ele ca niște „spaghete”. Datorită agenților de rigidizare, între lanțurile de polimeri încrucișate între ele, se stabilesc, spontan, legături chimice, care conferă sistemului coeziune și rigiditate. În aeronautică și în industria automobilului, situația cea mai frecventă este cea în care se urmărește lipirea a două suprafețe metalice, cînd se realizează un „sandwich” metal-polimer-metal.

Pentru protecția suprafețelor metalice împotriva coroziunii mediului înconjurător, este suficientă realizarea numai a unei „tartine” metal-polimer. Grosimea peliculei depuse este de ordinul 0,1—1 micron.

Aderarea polimerului pe metal este un fenomen fizico-chimic care guvernează lipirea metalelor, cît și protecția lor, prin modificarea suprafeței. Grefarea polimerilor constă, mai întîi, în stabilirea unei legături chimice puternice, prin punerea în comun a electrouilor dintre atomii suprafeței metalului și cei ai moleculelor organice, adică altoiuri monomerice, apoi în determinarea creșterii polimerului pornind de la aceste altoiuri.

În procesele de acoperire cu strat protector organic și de lipire, natura legăturii moleculă organică—suprafață este determinată prin polarizarea și capacitatea de polarizare a moleculelor organice utilizate și prin activitatea bazică sau acidă a grupărilor funcționale purtate de aceste molecule.

Legăturile cu substratul sînt de două feluri:

— legături de fiziosorbție, de tip bipolar, slabe dar aditive, generatoare de aderență mare dar nedurabilă;

— legături chimice prin punere în comun a electronilor, legături foarte puternice și stabile.

În interiorul peliculei propriu-zise, legăturile între lanțuri sînt de trei tipuri:

— legături mecanice rezultate prin îmbinarea dezordonată a moleculelor;

— legături fizice, analage fizicscrției, datorită interacțiunii dipol-dipol;

— legături chimice de polimerizare sau de reticulare.

În cazul folosirii metodei electrochimice de grefare a polimerului pe metal, se utilizează un anod de platină. El este sediul fenomenelor de oxidare și, exclusiv, un acceptor de electroni, în cursul reacțiilor chimice cu moleculele organice, avînd un caracter de acid puternic.

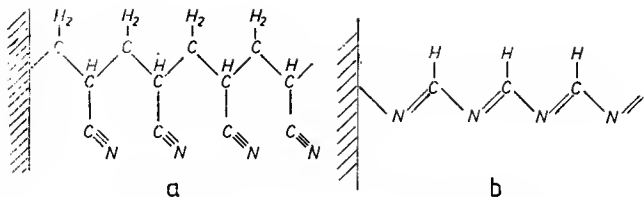


Fig. 25.2. Formarea legăturii moleculă organică-metal:

a — fixarea acrilonitrilului de catod prin extremitatea sa deficitară în electroni; b — fixarea acrilonitrilului la anod prin cealaltă extremitate a sa.

Catodul este constituit dintr-un metal oxidat normal (nichel, cupru). El este sediul unor fenomene de reducere, fiind donator de electroni, iar suprafața sa prezintă caracter de bază puternică. Acești electrozi se introduc într-o soluție organică formată din molecule de polimer (acrilonitril) dizolvate într-un solvent organic convenabil. Electrozii celei se polarizează la o intensitate de 10^7 V/cm. La catod, molecula organică, de exemplu acrilonitrilul, se fixează la extremitatea sa deficitară în electroni (fig. 25.2, a). Prin interacțiunea cu o altă moleculă liberă, apoi din aproape în aproape, se formează o peliculă de polimeri constituită din fibre de poli-acrilonitril grefate pe metal, printr-una din extremitățile sale. Pe anod, molecula este fixată prin cealaltă extremitate a sa (fig. 25.2, b). Grefat pe metal printr-un atom de azot al primei celule cristaline monomerică, se stabilește o legătură chimică între moleculă și metal, fără a se provoca modificări importante ale localizării electronilor în cadrul moleculei. Totuși, datorită prezenței radicalilor oxidanți în apropierea anodului, aceștia atacă una dintre legăturile grupării nitril, provocând formarea unei zone acide, care poate reacționa cu atomul de azot al unei alte molecule, obținându-se un polimer care poartă în compoziția sa marca istoricului său.

În urma procesului electrolitic, suprafața catodului inițial metalic este constituită dintr-un strat de molecule, ea păstrându-și totuși proprietatea chimică esențială. Într-un astfel de proces, celula electrolitică nu servește decât la activarea suprafeței electrodului și a interferenței sale cu soluția.

În cazul acoperirii protectoare a suprafețelor metalice cu polimeri se observă următoarele:

- în urma unei reacții chimice de tip acid-bază se obține o legătură puternică între polimer și solidul mineral;

- dacă agenții de activare (polarizarea impusă suprafeței raportată la soluție și cîmpul electric cu strat dublu) se păstrează la ritmul progresiei reacției, se obține o peliculă densă, omogenă și puternic structurată;

- oxizii metalici nu au o aderență prea bună și ei trebuie ori să fie reduși în cursul reacției (oxizi puțin stabili), ori să fie destabilizați, adică eliminați printr-un tratament prealabil.

Polimerii grefați pe metale se utilizează la protecția suprafețelor metalice, lipirea, decorarea sau elaborarea de materiale noi. În domeniul

protecției metalelor se utilizează cu succes la fabricarea contactelor electrice, înlocuind aurul cu polimeri.

Pe măsură ce se vor pune la punct sisteme pentru modificarea de suprafață, va fi posibilă elaborarea de noi materiale apte în domeniul foarte variat ca : filtrarea prin membrane de suport, chimia de intercalare, captatoarele chimice și biologice, biocompatibilitatea, cataliza eterogenă și, bineînțeles, coroziunea și decolorarea.

25.5.4. Compozite polimerice cu umpluturi anorganice utilizate în stomatologie

Pentru restaurări dentare apropiate de structură, aspect și proprietăți cu dinții umani, s-au elaborat compozite polimerice constituite dintr-o matrice de polimer organic în care este înglobată o fază anorganică fin dispersată, cu rolul de a îmbunătăți caracteristicile fizico-chimice, mecanice și fizionomice ale compozitelor. Proprietățile lor depind de natura umpluturii, forma și dimensiunile particulelor, starea fizico-chimică a suprafeței particulelor și, în special, de adeziunea interfațială polimer-organic — umplutură anorganică.

În calitate de umpluturi anorganice se folosesc o mare varietate de substanțe : cuarț, silic amorf, silice pirolitică, silice coloidală, silicați, sticle de cuarț, sticle borosilicatic, sticlă cu bariu, alumina, hidroxilapatită, fosfat de calciu, porțelan, sticle cu adaosuri speciale etc. În timp ce unele compozite conțin un singur fel de umplutură, altele conțin amestecul a două sau mai multe tipuri de umpluturi.

Particulele anorganice utilizate ca umpluturi se prezintă sub formă de sfere, fibre fin măcinate, bastonașe, plăcuțe, pulberi fine folosite ca atare sau aglomerate. După dimensiuni, ele se încadrează în trei clase principale :

- compozite elastice cu macroumpluturi de dimensiuni cuprinse între 10—30 μ și de formă neregulată, cu rezistență la adeziune mare, greu de a realiza suprafețe netede la restaurare ;

- compozite cu microumpluturi de dimensiuni cuprinse între 0,05—0,1 μ și de formă sferică, cu rezistență mecanică mică, ce permit restaurări fine ;

- compozite hibride cu macro- și microumpluturi.

Proprietățile fizico-chimice ale compozitelor, precum și rezistența de lungă durată față de factorii agresivi din cavitatea bucală sunt asigurate doar dacă adeziunea dintre faza organică și anorganică este suficient de puternică și stabilă în timp. Cum adeziunea este rezultatul forțelor de interacțiune care se manifestă la limita dintre două suprafețe, în funcție de natura acestor forțe există mai multe tipuri de adeziune și anume : mecanică, electrostatică, prin atracție intermoleculară și chimică. Aderiunea este cu atât mai puternică cu cât forțele de interacțiune care se instalează sunt mai mari, valori maxime fiind atinse în cazul legăturilor chimice.

Pentru un material compozit, regiunile interfațiale polimer—umplutură reprezintă puncte cheie, deoarece în ele se produce distribuția sollicitărilor mecanice și transformarea acestora din matricea de polimer cu rezistență mică în particulele de umplutură cu rezistență mare. În com-

pozite cu adeziune interfacială bună, propagarea eforturilor în matricea de polimer este stopată la întâlnirea unei particule de umplutură. În caz contrar, datorită spațiului dintre polimer și particulele de umplutură, eforturile se propagă în continuare în matricea de polimer cu rezistență inferioară.

Compozitele în care nu s-a asigurat o adeziune interfacială corespunzătoare absorb apa prin acțiune capilară, de-a lungul interfeței polimer—umplutură, astfel că se pierde efectul acțiunii de armare a matricii polimer cu umplutură anorganică și, în final, proprietățile compozitului se înrăutățesc.

Factorii principali care influențează adeziunea sînt: coeficienții de dilatare termică ai celor două faze, contracția la polimerizare a fazei organice, starea suprafeței particulelor de umplutură (rugozitatea, impurități etc.), gradul de umectare a umpluturii de către faza organică.

Pentru a asigura o bună adeziune, coeficienții de dilatare ai celor două faze trebuie să fie cît mai apropiați, contracția la polimerizarea fazei organice să fie cît mai mică, suprafața particulelor cît mai rugoasă și lipsită de impurități. În general, umpluturile anorganice sînt organofobe pentru monomeri, de aceea, pentru a asigura o umectare cît mai bună și totodată, crearea condițiilor de formare a legăturilor chimice la interfața polimer—umplutură, se folosesc așa numiții *agenți de cuplare*. Aceștia sînt compuși organo-metalici bifuncționali, de tip $R-M(OR)_n$, capabili să realizeze legături chimice atît cu suprafața umpluturii, cît și cu matricea de polimer. În principiu, agenții de cuplare trebuie să aibă aceeași grupare funcțională polimerizabilă cu cea a monomerilor, iar ionul metalic să se încadreze în rețeaua structurală a fazei anorganice, la același nivel energetic.

În cazul umpluturilor de cuarț, silicați, sticle, porțelan, agenții de cuplare adecvați sînt silanii de tipul $R-Si(OR)_3$. Datorită tensiunii superficiale foarte mici, silanii asigură și o umectare eficientă a suprafețelor anorganice, după cum rezultă și din valorile foarte mari ale suprafeței specifice de umectare ($205-526 \text{ m}^2/\text{g}$). De aceea, suprafețele anorganice tratate cu silani sînt umectate complet de aceștia, care le acoperă sub forma unui strat foarte subțire, uneori chiar monomolecular. Se știe că pe suprafața particulelor anorganice cu rețea silicatică se găsesc dispersate grupări active $-OH$. Aceste grupări sînt capabile să reacționeze cu grupările funcționale silanice rezultate în urma hidrolizei silanilor, prin reacții de condensare cu eliminare de apă, formînd legături siloxanice rezistente, care se încadrează în rețeaua silicatică a masei anorganice. Cunoșcînd influența factorilor enumerați, se pot crea asemenea condiții încît să se obțină compozite cu proprietăți adecvate scopului urmărit.

Bibliografie generală

1. BAILAR, I. C., EMELEUS RONALD NYHOLM, TROTMAN, A. F., DICKENSON, „Comprehensive Inorganic Chemistry”, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig Pergamon Press, 1975.
2. BREZEANU, M., SPACU, P., „Chimia combinațiilor complexe”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1974.
3. BREZEANU, M., CRISTURAN, E., ANTONIU, A., MAHINESCU, D., ANDRUH, M., „Chimia metalelor”, București, Editura Academiei Române, 1990.
4. BREZEANU, M., PATRON, L., ANDRUH, M., „Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor”, București, Editura Academiei R.S.R., 1986.
5. CEIKOWSKI, A., „Dielectric Physics”, Amsterdam, Elsevier Scient. Publ. Comp., 1980.
6. COTTON, F. A., WILKINSON, G., „Advanced Inorganic Chemistry”, New York, Wiley-Interscience, 1980.
7. COTTON, F. A., „Studies in Physical and Theoretical Chemistry”, Amsterdam, Elsevier, 1980.
8. DRĂGULESCU, C., PETROVICI, E., „Introducere în chimia anorganică modernă”, Timișoara, Editura Flacăra, 1973.
9. DUHRANT, P. J., DURRANT, B., „Introduction to Advanced Inorganic Chemistry”, London, Longman Group Limited, 1977.
10. GIUȘCĂ, D., „Structura atomică a mineralelor”, București, Editura Tehnică, 1986.
11. HAIDUC, I., „Chimia compușilor metalorganici”, București, Editura Științifică, 1974.
12. HAIDUC, I., ZUCKERMAN, J. J., „Basic Organometallic Chemistry”, Berlin, W. de Gruyter, 1984.
13. JELUDEV, I. S., „Cristale electrice”, București, Editura Tehnică, 1973, (traducere din limba rusă).
14. KATZ, J. J., MORSS, L. R., SEABORG, G. T., (Edit.) „The Chemistry of the Actinide Elements” vol. 1-2 (Second Edition), London, New York, Chapman and Hall, 1986.
15. KEPERT, D. L., „Inorganic Stereochemistry”, Berlin, New York, Springer Verlag, 1982.
16. KITTEL, C., „Introducere în fizica corpului solid”, București, Editura Tehnică, 1972 (trad. din limba engleză).
17. KUNG, H. H., „Transition Metal Oxides”, Amsterdam, New York, Elsevier Science Publishers, 1989.
18. MACAROVICI, C., „Chimie anorganică. Metale”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1972.
19. MACAROVICI, C., MACAROVICI, D., „Chimia oxizilor dubli și utilizările lor”, București, Editura Academiei R.S.R., 1975.
20. MACAROVICI, D., POPOVICI, E. J., HEGEDUS, Z., ANECULĂESE, M., „Substanțe luminescente”, seria Tehnica la zi, București, Editura Tehnică, 1985.
21. MARCU, GH., „Chimia compușilor coordinați”, București, Editura Academiei R.S.R., 1984.
22. MARCU, GH., „Chimia metalelor”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1979.

23. MARCU, GH., „Chimia elementelor radioactive”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1971.
24. MARCU, GH., BREZEANU, M., BÎTCĂ, A., BEJAN, C., CĂTUNEANU, R., „Chimie anorganică”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1984.
25. MARCU, GH., „Tehnologii chimice de depunere a unor filme metalice și semiconductoare pe suprafețe dielectrice”, Revista de Chimie, **35** (8), 743–749 (1984).
26. MARCU, GH., BOTAN, A., „Heteropolytungstates with unsaturated heteropolyanions”, in *Inorganic Syntheses*, vol. 23. Editor Stanley Kirschener, Chichester, J. Wiles and Sons, 1985, p. 186–191.
27. MIHALCU, M., DIĂGĂNOIU, M., „Coroziunea și combaterea ei în industria chimică”, București, Editura Tehnică, 1978.
28. NEGOIU, D., „Tratat de chimie anorganică”, vol. I și II, București, Editura Tehnică, 1972.
29. NEGOIU, D., NEGOIU, MARIA, „Structura combinațiilor anorganice”, București, Editura Tehnică, 1987.
30. OBBAN, N., „Pigmenți anorganici”, București, Editura Tehnică, 1974.
31. PASCAL, P., „Nouveau traité de chimie minérale”, vol. I–XX, Paris, Masson, 1956–1964.
32. PETROV, M., MIKHILEV, L., KOUKOUCHIKINE, Y., „Chimie minérale”, Moscou, Editura Mir, 1984.
33. PIATTI, G., „Advances in Composite Materials”, London, Appl. Sci. Publ. Ltd., 1978.
34. POPE, M. T., „Heteropoly and Isopoly Oxometalates”, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Springer Verlag, 1983.
35. POWELL, P., „Principles of Organometallic Chemistry” (Second Edition), London, New York, Chapman and Hall, 1988.
36. SPACU, P., STAN, M., GHEORGHIU, C., BREZEANU, M., „Tratat de chimie anorganică”, vol. III, București, Editura Tehnică, 1978.
37. SHIVER, D. F., ATKINS, P. W., LANGFORD, C. H., „Inorganic Chemistry”, Oxford, Oxford University Press, 1990.
38. SUREN, C., „Materiale magnetice”, București, Editura Tehnică, 1974.
39. TOMESCU, M., CONSTANTINESCU, M., „Chimie și coroziune”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1979.
40. THUSCULESCU, M., „Studiul metalelor”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1977.
41. TANASE, I., JOSCEANU, A. M., LUCU, C., „Complecși cu liganzi macrociclici. Constante de stabilitate și date termodinamice”, București, Editura Academiei Române, 1991.
42. TRUTER, M. H., PEDERSEN, C. J., „Les cryptates”, in *Endeavour*, vol. 30, nr. 111, p. 142–146, (1971), Londres, Imperial Chemical Industries Limited.
43. URSACHE, M., CHIRICA, D., „Proprietățile metalelor”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1977.
44. VINCENZINI, P., (Editor), „Energy and Ceramics”, (Materials Science Monographs 6), Amsterdam, Elsevier Scient. Publ. Comp., 1980.
45. WESTERMANN, K., NÄSEH, K. H., RIANDES, G., „Anorganische Chemie”, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1986.
46. WILKINSON, S. G., FRS, (Editor in Chief), „Comprehensive Coordination Chemistry”, vol. 1–7, Oxford, New York, Pergamon Press, 1987.
47. WILLIAMS, A. F., „A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry”, Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 1979.
48. WULFENBERG, G., „Principles of Descriptive Inorganic Chemistry”, London, New York, Tokyo, Chapman and Hall, 1987.
49. ZET, GH., URSU, D., „Fizica stării solide, aplicații în inginerie”, București, Editura Tehnică, 1989.

TABELUL

valorilor greutăților atomice cu patru cifre semnificative, în ordinea numărului atomilor și față de masa atomică relativă a $^{12}\text{C} = 12$ exact, conform publicației IUPAC din revista Chemistry International, 1988, 10, nr. 3, pag. 94.

Numărul atomic	Denumire	Simbol	Greutate atomică
1	2	3	4
1	Hidrogen	H	1,008
2	Helium	He	4,003
3	Litium	Li	6,941 ± 2
4	Beriliu	Be	9,012
5	Bor	B	10,81
6	Carbon	C	12,01
7	Azot	N	14,01
8	Oxygen	O	16,00
9	Fluor	F	19,00
10	Neon	Ne	20,18
11	Sodiu	Na	22,99
12	Magneziu	Mg	24,30
13	Aluminiu	Al	26,98
14	Siliciu	Si	28,09
15	Fosfor	P	30,97
16	Sulf	S	32,07
17	Clor	Cl	35,45
18	Argon	Ar	39,95
19	Potasiu	K	39,10
20	Calciu	Ca	40,08
21	Scandiu	Sc	44,96
22	Titan	Ti	47,88 ± 3
23	Vanadiu	V	50,94
24	Crom	Cr	52,00
25	Mangan	Mn	54,94
26	Fier	Fe	55,85
27	Cobalt	Co	58,93
28	Nichel	Ni	58,69
29	Cupru	Cu	63,55
30	Zinc	Zn	65,39 ± 2
31	Galiu	Ga	69,72
32	Germaniu	Ge	72,61 ± 2
33	Arsen	As	74,92
34	Seleniu	Se	78,96 ± 3
35	Brom	Br	79,90
36	Kripton	Kr	83,80
37	Rubidiu	Rb	85,47
38	Stronțiu	Sr	87,62
39	Ytriu	Y	88,91
40	Zirconiu	Zr	91,22
41	Niobiu	Nb	92,91
42	Molibden	Mo	95,94
43	Tehențiu	^{99}Tc	98,91
44	Ruteniu	Ru	101,1

1	2	3	4
45	Rodiu	Rh	102,9
46	Paladiu	Pd	106,4
47	Argent	Ag	107,9
48	Cadmiu	Cd	112,4
49	Indiu	In	114,8
50	Staniu	Sn	118,7
51	Stibiu	Sb	121,8
52	Telur	Te	127,6
53	Iod	I	127,9
54	Xenon	Xe	131,3
55	Cesiu	Cs	132,9
56	Bariu	Ba	137,3
57	Lantan	La	138,9
58	Ceriu	Ce	140,1
59	Praseodim	Pr	140,9
60	Neodim	Nd	144,2
61	Prometiu	¹⁴⁵ Pm	144,9
62	Samariu	Sm	150,4
63	Europiu	Eu	152,0
64	Gadolinu	Gd	157,2
65	Terbiu	Tb	158,9
66	Disprosiu	Dy	162,5
67	Holmiu	Ho	164,9
68	Erbiu	Er	167,3
69	Tuliu	Tm	168,9
70	Yterbiu	Yb	173,0
71	Lutețiu	Lu	175,0
72	Hafniu	Hf	178,5
73	Tantal	Ta	180,9
74	Wolfram	W	183,8
75	Reniu	Re	186,2
76	Osmiu	Os	180,2
77	Iridiu	Ir	192,2
78	Platină	Pt	195,1
79	Aur	Au	197,0
80	Mercur	Hg	200,0
81	Taliu	Tl	204,4
82	Plumb	Pb	207,2
83	Bismut	Bi	209,0
84	Poloniu	²¹⁰ Po	210,0
85	Astatin	²¹⁰ At	210,0
86	Radon	²²² Rn	222,0
87	Franciu	²²³ Fr	223,0
88	Radiu	²²⁶ Ra	226,0
89	Actiniu	²²⁷ Ac	227,0
90	Toriu	Th	232,0
91	Protactiniu	Pa	231,0
92	Uranu	U	238,0
93	Neptuniu	²³⁷ Np	237,0
94	Plutoniu	²³⁹ Pu	239,1
95	Americiu	²⁴³ Am	243,1
96	Curiu	²⁴⁷ Cm	247,1
97	Berkeliu	²⁴⁷ Bk	247,1
98	Californiu	²⁵⁴ Cf	252,1
99	Einsteinu	²⁵⁹ Es	252,1
100	Fermiu	²⁵⁷ Fm	257,1
101	Mendeleviu	²⁵⁸ Md	256,1
102	Nobeliu	²⁵⁹ No	259,1
103	Lawrenciu	²⁶⁰ Lr	260,1

